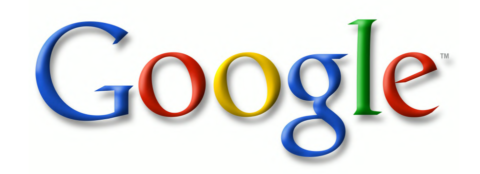


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

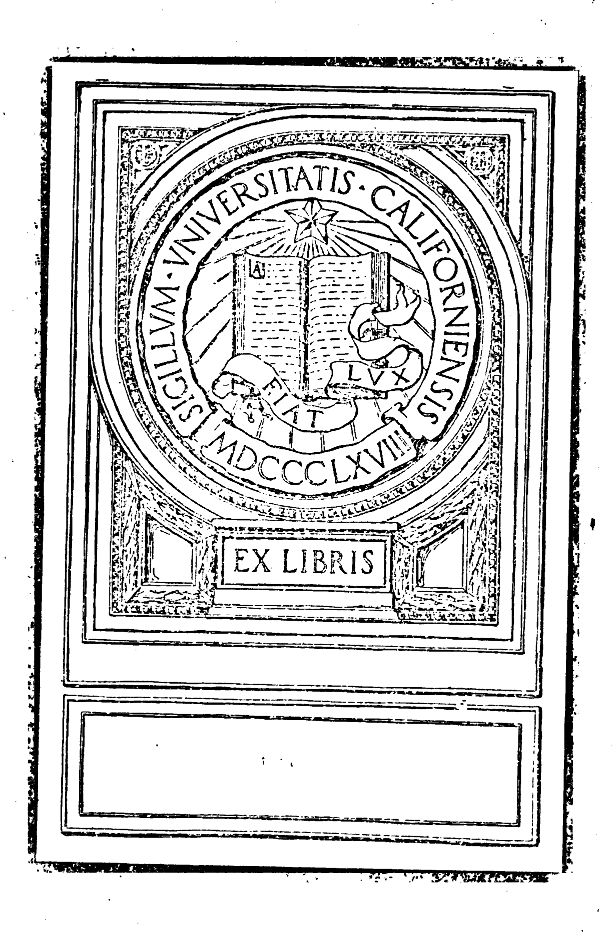
Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

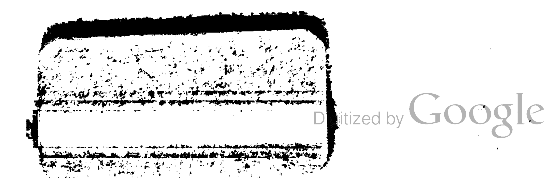


TAMMANN

AGGREGAT-ZUSTÄNDE

Digitized by Google





Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

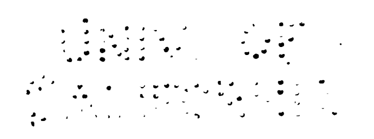
Aggregatzustände

Die Zustandsänderungen der Materie in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

von

Gustav Tammann
Direktor des Instituts für physikalische Chemie in Göttingen

Mit 127 Figuren im Text



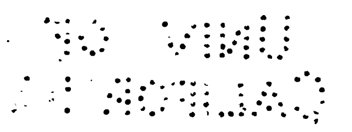


LEIPZIG · 1922 · VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Digitized by Google

C 33 1
T3

Copyright by Leopold Voss, Leipzig 1922.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Vorwort.

Die Beziehungen des flüssigen zum gasförmigen Zustande wurden im Laufe des vorigen Jahrhunderts erforscht. Die Koordinaten der Dampfdruckkurven vieler Stoffe wurden bestimmt (Regnault) und die kritischen Erscheinungen aufgeklärt (Andrews). Durch Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die Verdampfung erhielt dieses Gebiet eine feste Unterlage.

Die Beziehungen der anderen Zustände der Materie zueinander waren aber noch wenig aufgeklärt, so wußte man wenig über die Beziehung des glasartigen amorphen Zustandes zum flüssigen und zum Kristallzustand, und auch über die Beziehungen dieser beiden zueinander war nur wenig bekannt. Man kannte nur die Richtungen einiger Schmelzkurven beim Druck von 1 kg/qcm und glaubte den Verlauf der Schmelzkurve ganz in Analogie mit dem der Dampfdruckkurve behandeln zu dürfen.

Der Verfasser hat um 1896 mit der theoretischen und experimentellen Untersuchung dieses Gebietes begonnen und die Resultate dieser ersten Arbeitsperiode im Buche: Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig, Joh. Ambr. Barth, 1903, veröffentlicht. An die erste Arbeitsperiode schließt sich eine zweite von 1909—1914, in der besonders die theoretische Untersuchung weiter ausgeführt wurde, indem auf das betreffende Gebiet die Lehre vom thermodynamischen Potential angewandt wurde. Diese Arbeiten sind unter dem Titel: Zur Thermodynamik der Einstoffsysteme in den Ann. d. Physik, Bd. 36 und 40 zu finden. Aber auch die Molekulartheorie ist in dieser Arbeitsperiode mehr als in der ersten berücksichtigt worden, indem den Beziehungen des molekularen Aufbaues der Flüssigkeiten zu den aus ihnen sich bildenden heteromorphen Kristallarten nachgegangen wurde. Von seinen Mitarbeitern wurden anknüpfend an diese Untersuchungen eine Reihe experimenteller Arbeiten ausgeführt.

487490

Digitized by Google

Eine besondere Förderung erhielt das Gebiet durch die erweiterte Ausarbeitung der Zustandsdiagramme, die wir P. W. Bridgman von der Harvard-Universität verdanken. Ihm gelang es, die Gleichgewichtskurven bis 12000 kg/cm², ja in einem Falle bis 20000 kg zu verfolgen.

Außer den Gleichgewichten der Aggregatzustände untereinander ist noch die Entstehung derselben aus instabil gewordenen Zuständen eingehend behandelt.

Das Hauptgewicht ist auf die Wiedergabe der Erfahrung gelegt, doch sollte das Buch nicht zum Nachschlagen dienen, sondern den Leser, der über gewisse Kenntnisse der physikalischen Chemie verfügt, in dieses Spezialgebiet einführen und ihm einen Überblick seines gegenwärtigen Zustandes geben. Aus diesem Grunde sind die Ableitungen elementar gehalten. Neben der elementaren Theorie ist im Kap. IV, 6—9 sowie Kap. VII, 1, 4 und 5 die Anwendung der Theorie des thermodynamischen Potentials auf die Hauptfragen der Gleichgewichtslehre der Einstoffsysteme gebracht. Da die Kenntnis dieser Theorie selbst nicht vorausgesetzt wurde, ist sie in den Abschnitten a und b des Kap. IV, 6 entwickelt worden.

Die Korrekturen hat Herr Dr. S. Kyropoulos besorgt.

Göttingen im August 1921.

Der Verfasser.

Digitized by Google

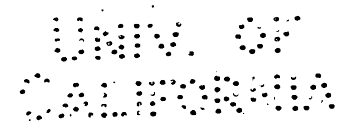
Inhaltsverzeichnis.

Digitized by Google

Digitized by Google


Digitized by Google


Digitized by Google


UNIV. OF CALIFORNIA

I. Die Arten der Aggregatzustände.

Unsere Lehrbücher der Physik und Chemie geben an, daß die Stoffe drei Zustände, den festen, flüssigen und gasförmigen, annehmen können. Diese Aufzählung der Aggregatzustände ist weder vollständig noch eindeutig. Ein und derselbe Stoff kann in mehreren festen Formen auftreten, nämlich in mehreren Kristallarten und als Glas. Diese Zustände unter der Bezeichnung „fest" zusammenzufassen, empfiehlt sich weder von thermodynamischen noch atomistischen Gesichtspunkten aus. Wohl ist diesen Zuständen die Eigenschaft gemeinsam, daß die Materie in ihnen, äußeren Kräften gegenüber, die Tendenz hat, ihre Form zu bewahren, während diese Eigentümlichkeit dem flüssigen und gasförmigen Zustande abgeht, doch ist dieses Kennzeichen nicht von so wesentlicher Bedeutung wie die beiden folgenden.

1. Der eine der festen Zustände, der glasartige, unterscheidet sich von den anderen festen, kristallinischen, wesentlich. In einem Kristall, auch in einem regulären, hängt mindestens ein Teil der Eigenschaften von der Richtung ab, während in einem Glase, wie in einer Flüssigkeit oder in einem Dampf, alle Eigenschaften von der Richtung unabhängig sind, wenn das Glas durch hinreichend langsame Abkühlung von inneren Spannungen befreit worden ist. Die von der Richtung abhängigen Eigenschaften werden als Vektore, die von der Richtung unabhängigen als Skalare bezeichnet. Kristalle sind also dadurch von Gläsern, Flüssigkeiten und Dämpfen unterschieden, daß mindestens ein Teil ihrer Eigenschaften Vektore sind, während die Eigenschaften der Gläser, Flüssigkeiten und Dämpfe durchweg Skalare darstellen.

2. Ein Teil der Zustände läßt sich in der Weise ineinander verwandeln, daß sich alle Eigenschaften des Stoffes kontinuierlich ändern, bei einem anderen Teil der Zustände ändern sich bei dieser Umwandlung die Eigenschaften diskontinuierlich. Nur auf ganz besonderen Wegen der Zustandsänderung (pT-Linien) kann eine kontinuierliche Änderung einer Eigenschaft auftreten, während

Digitized by Google

sich die anderen auch auf diesem Wege noch diskontinuierlich ändern. Die Zustände, die sich ineinander kontinuierlich verwandeln lassen, sind die isotropen, während die anisotropen weder unter sich, noch in isotrope kontinuierlich verwandelbar sind.

Auf Grund der Änderung der Eigenschaften mit der Richtung oder auf Grund der Kontinuität der Eigenschaftsänderungen bei dem Übergange aus einem in den anderen Zustand können die Aggregatzustände also in zwei Hauptklassen geteilt werden, die isotropen und die anisotropen Zustände. Die isotropen teilen sich in drei verschiedene Zustände, und die anisotropen in verschiedene Kristallformen, deren Zahl mit der Natur des Stoffes wechselt.

Isotrope	Anisotrope
Zustände	
Gas, Flüssigkeit, Glas	verschiedene Kristallarten I, II usw.

Diese Einteilung wird durch die Atomistik gestützt. Die Atomistik unterscheidet den Aufbau der Stoffe nach Raumgittern, der den anisotropen Körpern eigentümlich ist, von der regellosen Verteilung der Atome oder Moleküle im Raume, die den isotropen Körpern zukommt. Zusammenfassend kann man also gegenüberstellen:

die isotropen	den anisotropen Zuständen.
Atome ungeordnet im Raume	Atome nach Raumgittern geordnet
alle Eigenschaften sind Skalare	die Eigenschaften sind teils Skalare, teils Vektore.
Kontinuierliche Übergänge aus einem in einen anderen isotropen Zustand sind ausführbar.	Kontinuierliche Übergänge verschiedener anisotroper Zustände ineinander sind unausführbar, und ebenso solche Übergänge von anisotropen zu isotropen Zuständen.

Gegen diese Einteilung der Aggregatzustände kann geltend gemacht werden, daß man Gläsern oder Flüssigkeiten durch äußere oder innere Kräfte vektorielle Eigenschaften aufzwingen kann. Durch Pressen kann in einem isotropen Glase Doppelbrechung hervorgerufen werden, die mit Aufhebung der Pressung verschwindet. Durch Abschreckung kleinerer Glasmassen entstehen in ihnen innere Spannungen, die natürlich ebenfalls Doppelbrechung erzeugen. Auch bei langsamer Abkühlung größerer Glasmassen wird in der Regel eine schwache, unregelmäßig verteilte Doppelbrechung beobachtet.

Digitized by Google

Durch Erwärmen auf etwa 500° gelingt es, jede Spur von Doppelbrechung zu beseitigen, worauf allerdings dann mit großer Vorsicht gekühlt werden muß, um das Auftreten schwacher Doppelbrechung zu vermeiden. Auch Flüssigkeitsschichten, die sich mit verschiedener Geschwindigkeit gegeneinander bewegen, werden doppelbrechend, wie A. Kundt[1] gezeigt hat. Diese Doppelbrechung in eigentlich isotropen Medien verschwindet aber mit Aufhebung der Zwangszustände, die sie hervorrufen; sie unterscheidet sich also in dieser Beziehung wesentlich von der Doppelbrechung eines Kristalls. Unsere Einteilung mit ihren Grundlagen bezieht sich also auf die Stoffe in ihren natürlichen Zuständen.

Schließlich könnte man gegen unsere Einteilung geltend machen, daß sie die flüssigen Kristalle nicht berücksichtigt. Dieser Einwand kann nur durch eine Aufklärung des Wesens der flüssigen Kristalle entkräftet werden, worauf späterhin einzugehen sein wird.

Der Einteilung der Aggregatzustände in den dampfförmigen, flüssigen und festen liegt offenbar das Verhalten eines Stoffes, des Wassers, zugrunde. Aber gerade am Wasser hat das Experiment gezeigt, daß bei höheren Drucken mehrere Kristallarten beständig sind, so daß auch hier die kurze Bezeichnung „fest" nicht hinreicht, um das Verhalten dieses Stoffes vollständig zu beschreiben.

3. Dem zur Zustandsbezeichnung so häufig benutzten Worte „fest", im Gegensatz zu der Bezeichnung „flüssig", liegt die Größe der inneren Reibung zugrunde. Wenn der inneren Reibung kleine Werte zukommen, so nennt man den Stoff flüssig, wenn sie sehr große Werte hat, so bezeichnet man den Stoff als fest. Daß sich aber auf die innere Reibung einer Flüssigkeit nicht eine umfassende Einteilung der Aggregatzustände gründen läßt, ist aus folgenden Beispielen zu ersehen.

Die innere Reibung einer Flüssigkeit nimmt mit wachsender Unterkühlung zu, und wächst in einem ziemlich engen Temperaturintervall ganz außerordentlich stark bis zu Werten, die den festen Kristallen eigen sind. Aus der leicht beweglichen Flüssigkeit ist dann ein hartes, sprödes Glas geworden. Dieser Änderung der Viskosität entspricht nicht die der anderen Eigenschaften, die sich in diesem Temperaturintervall nur relativ wenig ändern. Auch ist die Änderung der Viskosität eine kontinuierliche, so daß man eine bestimmte Temperatur für die Erstarrung, den Übergang von flüssig in fest, nicht angeben kann. Die Gläser sind also unterkühlte Flüssigkeiten.

---

[1] *Wied. Ann.* **13**, 110 (1881).

Digitized by Google

4. Beim Schmelzen von Kristallen verschiedener Stoffe entstehen Flüssigkeiten verschiedener innerer Reibung, und die Größe der inneren Reibung des Schmelzproduktes kann be' SiO_2 und sauren Silikaten von gleicher Größenordnung wie beim Kristall werden. In solchen Fällen wird der kristallinische Körper beim Schmelzen nicht flüssig, und die Methoden zur Bestimmung des Schmelzpunktes, die sich auf den außerordentlich starken Abfall der inneren Reibung beim Schmelzen gründen, versagen hier. Erhitzt man Splitter von Albit oder Orthoklas, die man auf die Kanten eines kleinen Platintiegels gelegt hat, über die Temperatur des beginnenden Schmelzens, so werden sie, auch wenn sie zum Teil geschmolzen, isotrop geworden sind, unter ihrem eigenen Gewicht kaum deformiert. Belastet man diese in der Schmelzung begriffenen Kristalltrümmer, so findet eine Durchbiegung statt, die aber in derselben Weise die isotrope Masse und die des Kristalls betrifft.[1]

5. Andererseits können Kristalle so weich werden, daß die Oberflächenspannung Einfluß auf ihre Form zu bekommen beginnt oder dieselbe bestimmt. Die aus binären Metallschmelzen sich ausscheidenden Kristallite reiner Metalle oder von Metallverbindungen sind nicht selten von kugeliger Form.[2] Kupfer, das aus seinen Mischungen mit Wismut kristallisiert, bildet über 800° abgerundete, unter 800° aber polyedrische Formen.[3] Oberhalb 800° sind die Kupferkristalle so weich, daß ihre Oberflächenspannung ihre Festigkeit überwindet, unterhalb 800° ist aber ihre Festigkeit schon zu bedeutend, als daß die Oberflächenspannung die Form der Kristalle bestimmen könnte. Auch Jodsilber[4] und andere Salze werden in der Nähe ihrer Schmelzpunkte sehr weich, und dasselbe gilt für viele Kohlenstoffverbindungen, z. B. für Camphen und die von Vorländer[5] hergestellten Ester des aktiven Amylalkohols mit Anisalaminozimtsäure oder Cyanbenzalaminozimtsäure, die sich außer durch ihre Weichheit auch durch eine sehr starke Drehung der Polarisationsebene auszeichnen.

Die Differenz der inneren Reibungen beim Schmelzpunkt in der Schmelze und in ihren Kristallen ist in der Regel sehr bedeutend und daher augenfällig. Sie kann sich aber auch sehr verkleinern, entweder dadurch, daß die innere Reibung im Kristall stark abnimmt

---

[1] A. L. Day u. E. T. Allen, *Z. phys. Chem.* **54**, 32 (1906).
[2] *Nachrichten d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen* (1912) S. 557.
[3] Tammann, *Lehrbuch d. Metallographie.* Leipzig 1921, S. 17, Fig. 8a u. 8b.
[4] O. Lehmann, *Molekularphysik* und *Z. phys. Chem.* **5**, 89 (1890).
[5] D. Vorländer, *Berl. Ber.* **41**, 2033 (1908).

Digitized by Google

und sich der in der Flüssigkeit nähert, oder dadurch, daß die innere Reibung der Flüssigkeit sehr stark zunimmt und von der Größe wie im Kristall wird.

Daß die Differenz der inneren Reibung eines Kristalles und seiner Schmelze bei der Schmelztemperatur sehr gering werden kann, ist für die Unterscheidung und Einteilung der Aggregatzustände recht gleichgültig; denn es kommt hierbei gar nicht auf die Größe der Änderung beim Übergange aus dem einen in den anderen Zustand an, sondern nur auf die Art und Weise, wie sich diese Änderung bei der des Zustandes vollzieht, ob sie kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgt.

II. Gleichgewichte der Aggregatzustände untereinander.

Wenn ein chemisch homogener Stoff bei unveränderlicher Temperatur T und unveränderlichem Druck p dauernd in zwei oder in drei Zuständen verteilt auftritt, so sind diese Zustände miteinander im Gleichgewicht. Für diese Gleichgewichtszustände gilt, wenn man mit Gibbs die Aggregatzustände als Phasen bezeichnet, bezüglich ihrer Freiheitsgrade F, der Zahl der Stoffe n und der Zahl der Phasen r die Phasenregel[1]:

$$F = n + 2 - r\,.$$

Wenn es sich um die Gleichgewichte eines Stoffes handelt, also $n = 1$ ist, so kann die Zahl der miteinander im Gleichgewicht befindlichen Aggregatzustände höchstens drei sein. Dann muß aber $F = 0$ sein, d. h. ein solches Gleichgewicht von drei Aggregatzuständen kann nur bei einer bestimmten Temperatur T und einem bestimmten Druck p in einem Zustandspunkte bestehen. Ändert man p oder T, so wird einer der drei Aggregatzustände verschwinden und der Stoff gelangt aus dem ausgezeichneten Zustandspunkt, dem Tripelpunkt, auf eine Gleichgewichtskurve, auf der er in zwei Aggregatzuständen verteilt ist. Dieses System hat einen Freiheitsgrad, da sich p und T in ihm nur auf einem bestimmten Wege, der Gleichgewichtskurve, nicht unabhängig voneinander, ändern können, falls der Stoff die Eigentümlichkeit, in zwei Aggregatzustände verteilt zu sein, behalten soll. Ändert man p und T nicht auf dem vorgeschriebenen Wege der Gleichgewichtskurve, so verschwindet einer der

[1] J. W. Gibbs, *Scientific papers I*, 96. London 1906.


Digitized by Google

beiden Aggregatzustände, und das System erhält zwei Freiheitsgrade, weil p und T in weiten Grenzen beliebig geändert werden können, ohne daß das Auftreten eines zweiten Aggregatzustandes erfolgt.

Um den Verlauf der Gleichgewichtskurven und ihre Lage zueinander leicht zu übersehen, dient das Zustandsdiagramm. Die gemessenen Koordinaten der Gleichgewichtskurven werden in ein Koordinatensystem mit den Achsen p und T eingetragen und miteinander verbunden.

1. Der Tripelpunkt.

Fig. 1 stellt den Verlauf der Gleichgewichtskurven in der Nähe des Tripelpunktes dar, in dem die drei Aggregatzustände, Dampf, Flüssigkeit und eine Kristallart, miteinander im Gleichgewicht sind.

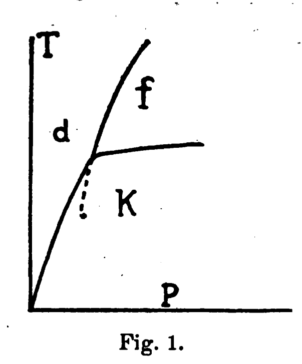


Fig. 1.

Die drei Gleichgewichtskurven sind die Grenzen der drei Felder stabiler Zustände: des Dampfes d, der Flüssigkeit f, und der einen Kristallart k. Auf jeder der Gleichgewichtskurven sind diejenigen Aggregatzustände miteinander im Gleichgewicht, deren Zustandsfelder durch die Gleichgewichtskurven voneinander getrennt werden.

Die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit $d\,f$ läuft durch den Tripelpunkt steiler als $d\,k$, die Dampfdruckkurve der Kristallart k. Die Verlängerung der Dampfdruckkurve der Flüssigkeit unterhalb des Tripelpunktes, die Dampfdruckkurve unterkühlter Flüssigkeiten, hat daher bei gleicher Temperatur höhere Druckwerte als die Dampfdruckkurve der Kristallart k. Der Winkel, unter dem sich die beiden Dampfdruckkurven im Tripelpunkte schneiden, ist häufig sehr klein, und zwar um so kleiner, je kleiner der Druck im Tripelpunkt ist.

Die Schmelzkurve $f\,k$ steigt in der Regel mit wachsendem Druck zu höheren Temperaturen. Da der Einfluß des Druckes auf die Gleichgewichtstemperaturen zwischen einer Kristallart und ihrer Schmelze (längs $f\,k$) sehr viel geringer ist, als auf den beiden anderen Gleichgewichtskurven ($d\,f$ und $d\,k$), so verläuft die Schmelzkurve sehr viel flacher als diese beiden anderen Kurven.

Wenn der Tripelpunkt $d\,f\,k$ bei sehr kleinen Drucken liegt, so wird beim Erhitzen des kristallisierten Stoffes unter dem gewöhnlichen Luftdruck die Linie der Zustandsänderung des Stoffes, eine Senkrechte zur p-Achse, die Schmelzkurve $f\,k$ schneiden müssen, weil

Digitized by Google

der Druck im Tripelpunkt kleiner als der Luftdruck ist. In diesem Falle wird der Stoff zuerst schmelzen und dann sieden, was bei den meisten Stoffen der Fall ist. Liegt aber der Tripelpunkt bei einem Drucke, der höher ist als der Luftdruck, so wird die Senkrechte zur p-Achse, welche die Zustandsänderung beim Erwärmen beschreibt, nicht die Schmelzkurve, sondern die Dampfdruckkurve des kristallisierten Stoffes dk schneiden; derselbe wird also verdampfen, sublimieren, ohne zu schmelzen. Beispielsweise schmilzt CO_2-Schnee nicht beim Erwärmen unter dem Druck der Luft, weil sein Tripelpunkt bei — 56.7° und 5.1 Atm. liegt. Bringt man aber CO_2-Schnee durch einen weiten Glashahn in ein abgekühltes Glasgefäß und schließt den Hahn, so wächst beim Erwärmen der Druck über dem CO_2-Schnee auf seiner Dampfdruckkurve, und wenn die Temperatur des Tripelpunktes erreicht wird, beginnt das Schmelzen.

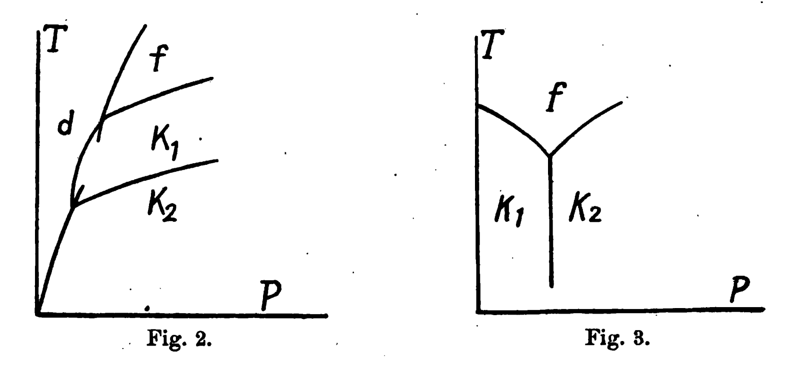


Fig. 2. Fig. 3.

Wenn der Stoff in mehr als einer Kristallart beständig ist, so treten noch andere Tripelpunkte auf. In Fig. 2 ist der Fall dargestellt, wo zwei Kristallarten k_1 und k_2 mit dem Dampf und untereinander ins Gleichgewicht kommen. Im Tripelpunkt tieferer Temperatur sind die beiden Kristallarten k_1 und k_2 mit ihrem Dampf im Gleichgewichte. In Fig. 3 sind zwei andere Kristallarten k_1 und k_2 mit ihrer Schmelze im Gleichgewicht. In diesem Diagramm beginnt die Zählung der Druckeinheiten erst bei höheren Drucken, bei denen der Dampf schon längst kondensiert ist.

Für die Lage der Gleichgewichtskurven zueinander im Tripelpunkt gilt die Regel: Die Verlängerung jeder Gleichgewichtskurve in das Zustandsfeld eines Aggregatzustandes, der am Gleichgewicht, das die Kurve beschreibt, nicht teilnimmt, fällt zwischen die anderen beiden Gleichgewichtskurven. Denn nur bei dieser Lage der Gleichgewichtskurven kommt es nicht zu Widersprüchen mit den durch

Digitized by Google

die Zustandsfelder angegebenen Stabilitätsgrenzen. Dieser beachtenswerte Satz kann aus der Fläche des thermodynamischen Potentials leicht abgeleitet werden.

Es kann auch der Fall vorkommen, daß die Kristallart k' in dem ganzen bekannten Zustandsfeld instabiler ist als eine andere Kristallart k. Dann kommt eine Gleichgewichtskurve, auf der die beiden Kristallarten miteinander im Gleichgewichte sind, nicht vor. Jede der beiden Formen kommt aber in einem Tripelpunkte mit ihrer Schmelze und ihrem Dampf ins Gleichgewicht. Fig. 4. Da die instabilere Form bei derselben Temperatur den höheren Dampfdruck hat, so muß der Tripelpunkt der instabileren Form notwendigerweise bei tieferer Temperatur liegen als der der stabileren Form. Da ferner die beiden Schmelzkurven der Formen k und k' sich nicht schneiden können, ohne daß eine Umkehr der Stabilität beider Formen eintritt, so muß diejenige Form, die den höheren Dampfdruck hat, die instabilere, bei demselben Druck bei einer tieferen Temperatur schmelzen als die stabilere. Die Reihenfolge der Schmelzpunkte gibt also die Reihenfolge der Stabilitäten verschiedener Formen desselben Stoffes an.

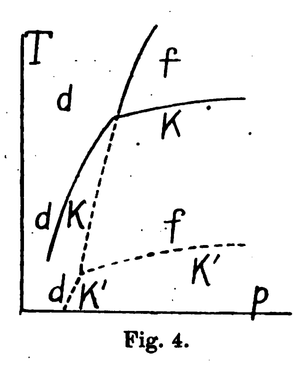


Fig. 4.

2. Die Gleichung von Clausius-Clapeyron.

Diese Gleichung gibt eine Beziehung der Richtung der Gleichgewichtskurven zu der Volumenänderung Δv in cm^3/g und der Umwandlungswärme bei konstantem Druck R_p pro Masseneinheit des Stoffes an. $R_p = 42.7\, r_p$, wo r_p die Umwandlungswärme gemessen in cal pro 1 g (1 cal = 42.7 kg.cm) bedeutet, R_p also dieselbe gemessen in kg.cm pro 1 g

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v\, T}{R_p}.$$

Der Winkel, den eine beliebige Tangente an die Gleichgewichtskurve ab mit der p-Achse bildet, sei α. Dann ist $\operatorname{tg} \alpha = dT/dp$, wo dT die Änderung der Gleichgewichtstemperatur bei Steigerung des Druckes um die Einheit bedeutet. Die Richtung der Gleichgewichtskurve wird in jedem Punkte durch den Wert von $\Delta v\, T / R_p$ bestimmt. Kennt man also Δv und R_p pro 1 g, so ist für die Temperatur, auf die sich diese beiden Werte beziehen, die Richtung

Digitized by Google

der Gleichgewichtskurve gegeben. Da der Gleichgewichtsdruck p in der Gleichung nicht enthalten ist, so ist die Gleichgewichtskurve selbst noch nicht bekannt, sondern nur ihre Richtung, die für eine Schar paralleler Kurven dieselbe bei gleichen T-Werten ist. Die Gleichung bestimmt also ein Bündel paralleler Kurven, und wenn für einen T-Wert der zugehörige p-Wert bekannt ist, so läßt sich aus diesem Kurvenbündel diejenige Kurve auswählen, welche der Gleichgewichtskurve des Stoffes, die durch jenen $p\,T$-Punkt geht, entspricht.

Die Ableitung dieser wichtigen Gleichung fußt auf dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie. Für einen Carnotschen Kreisprozeß ist die gewonnene Arbeit A gleich der aufgenommenen Wärme Q, multipliziert mit der Differenz der Temperaturen, zwischen denen der Kreisprozeß sich abspielt, und dividiert durch die Ausgangstemperatur T. Also:

$$A = \frac{Q \varDelta T}{T}.$$

Der Kreisprozeß, um den es sich handelt, ist folgender. Eine größere Masse des Stoffes befindet sich in einem Punkte p, T einer Gleichgewichtskurve, verteilt in zwei Aggregatzuständen. Man vergrößert das Volumen des ganzen Systems um den Betrag $\varDelta v_1$; dann geht 1 g des Stoffes aus dem ersten in den zweiten Aggregatzustand über, und es wird die Arbeit $A_1 = \varDelta v_1 \cdot p$ vom Stoff geleistet. Fig. 5. Darauf wird der Stoff um $\varDelta T$ abgekühlt, wobei der Druck auf der Gleichgewichtskurve um $\varDelta p$ sinkt. Dann wird das Volumen um $\varDelta v_2$ verkleinert, wobei 1 g des Stoffes aus dem zweiten in den ersten Aggregatzustand übergeht und die Arbeit $A_2 = \varDelta v_2 (p - d\,p)$ aufzuwenden ist. Hierauf wird die Mischung um $\varDelta T$ erwärmt, bis der Druck p und damit der Anfangszustand wieder erreicht ist. Je kleiner $\varDelta p$ und $\varDelta T$ sind, um so mehr müssen sich $\varDelta v_1$ und $\varDelta v_2$ einander nähern. Ihre Differenz wird beim Grenzübergang zu $d\,p$ und $d\,T$ verschwinden, ebenso wie Arbeits- und Wärmeglieder höherer Ordnung. Dann wird die beim Kreisprozeß gewonnene Arbeit A gleich dem Inhalt des Parallelogrammes Fig. 5 $\varDelta v \cdot d\,p$, also $A = \varDelta v\, d\,p$. Setzt man diesen Wert für A in die Gleichung des zweiten Hauptsatzes ein, und schreibt für Q die Verdampfungswärme oder Schmelzwärme pro 1 g R_p, gemessen in kg.cm, so folgt:

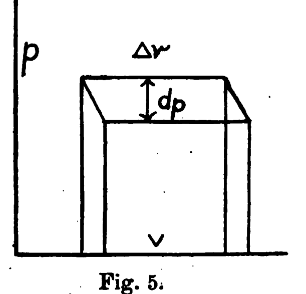


Fig. 5.

Digitized by Google

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v T}{R_p}.$$

Diese Wärme, R_p, enthält auch die der äußeren Arbeit $\Delta v \cdot p$ äquivalente Wärmemenge. R_p bezeichnet also in speziellen Fällen die Verdampfungswärme, Sublimations-, Schmelz- oder Umwandlungswärme mit Einschluß der äußeren Arbeit.

Auf Grund dieser Gleichung kann man die Änderungen in der Richtung der Gleichgewichtskurven angeben, wenn Δv und R_p als Funktionen von p und T bekannt sind.

III. Gleichgewichte zwischen Dampf und Flüssigkeit.

Um die Frage zu beantworten, ob die Dampfdruckkurve einen Endpunkt hat oder nicht, muß man die Abhängigkeit von Δv und R_p auf der Dampfdruckkurve kennen. Mit wachsendem Druck und steigender Temperatur nimmt auf der Dampfdruckkurve das Volumen der Flüssigkeit zu, weil der Temperatureinfluß den des Druckes überwiegt. Das Volumen des gesättigten Dampfes nimmt aber mit wachsender Temperatur ab, weil hier der Druckeinfluß den der Temperatur übertrifft. Auf der Dampfdruckkurve nimmt also Δv ab, um schließlich beim Drucke p_k Null zu werden. Fig. 6 gibt eine Vorstellung von der Volumenfläche über der Dampfdruckkurve. $a' k'$ ist die Dampfdruckkurve in der $p\,T$-Ebene. Die auf der Volumenfläche gezogenen Kurven geben die Abhängigkeit des Volumens vom Druck bei konstanter Temperatur (die Isothermen) und von der Temperatur bei konstantem Druck (die Isobaren). Die diskontinuierlichen Änderungen dieser

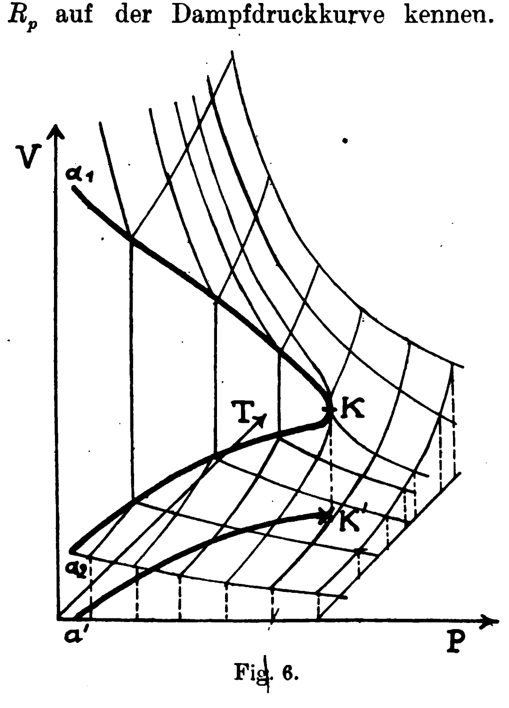


Fig. 6.

Digitized by Google

beiden Kurvenscharen über der Dampfdruckkurve $a' k'$ werden von der Raumkurve $a_1 k a_2$ umschlossen.

Die Verdampfungswärme nimmt ebenfalls auf der Dampfdruckkurve mit steigendem Druck ab.[1] Im allgemeinen ändert sich R_p auf einer Kurve, wesentlich aber ist es, daß diese Kurve bei p_k die Druckachse trifft, daß also Δv und R_p in demselben Zustandspunkte den Wert Null annehmen. Setzt man in die Clausius-Clapeyronsche Gleichung, die uns die Richtung der Tangente an der Gleichgewichtskurve angibt, die dem Punkte $p_k\ T_k$ entsprechenden Werte $\Delta v = 0$ und $R_p = 0$ ein, so erhält man:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{0}{0},$$

dT/dp hat also im Zustandspunkte $p_k\ T_k$ einen ganz unbestimmten Wert, oder die Dampfdruckkurve hat eine Spitze. Bei Drucken, die größer sind als p_k, würde bei noch so großer Temperatursteigerung eine Verdampfung nicht stattfinden, das heißt, der ursprüngliche Stoff würde sich nicht in zwei Schichten trennen, die Bildung eines Meniskus wäre nicht zu beobachten. Analoges würde für die Kompression eines Gases bei einer Temperatur, die höher als T_k liegt, gelten.

Als der Endpunkt der Dampfdruckkurve noch nicht bekannt war, hat man vergeblich versucht, die „permanenten“ Gase O_2, H_2 und N_2 durch Kompression bei $t = 0^0$ zu verflüssigen, was nicht gelang, da diese Temperatur oberhalb der kritischen Temperaturen von O_2, H_2 und N_2 liegt. Verdampfung oder Verflüssigung kann nur dann eintreten, wenn bei der betreffenden Änderung von p oder T, oder von beiden, die Dampfdruckkurve überschritten wird. Durchschneidet der Weg der Zustandsänderung die Dampfdruckkurve nicht, so tritt auch keine diskontinuierliche Änderung der Eigenschaften ein. Es können also Flüssigkeiten ohne diskontinuierliche Änderung ihrer Eigenschaften in verdünnte Gase verwandelt werden und umgekehrt.

Fragt man nach den atomistischen Gründen des kritischen Punktes, bei dem die beiden Phasen Dampf und Flüssigkeit identisch werden, so kann man folgendes angeben. Sowohl im Dampf als auch in der Flüssigkeit sind die Moleküle regellos im Raume verteilt; in aufeinander folgenden Momenten ändert sich diese Verteilung, bleibt aber eine regellose. Wenn die Zahl der Moleküle eine sehr kleine wäre, etwa ein Dutzend, so würde der kleine Molekül-

---

[1] **Mathias**, *Ann. chim. phys.* [6] **21**, 69 (1890).

Digitized by Google

komplex in aufeinander folgenden Momenten eine wesentlich verschiedene Struktur besitzen. Wenn aber die Zahl der Moleküle eine sehr große ist (6.10^{23} pro 1 Mol), so würden zwei gleiche Massen zu derselben Zeit sich im Bezirke gleicher Molekülverteilung teilen lassen, und die Zahl dieser Bezirke wäre in beiden Massen dieselbe. Die beiden Massen würden also die gleiche Verteilung ihrer Moleküle im Raume besitzen, und da für verschiedene Zeiten dasselbe gelten würde, so würden beiden Massen dauernd gleiche Verteilungen zukommen.

Die Eigenschaften eines Molekülhaufens werden außer von der Molekülverteilung auch von den lebendigen Kräften der fortschreitenden und rotatorischen Molekularbewegung bestimmt. Auch diese werden ungemein schwanken, doch werden beide Massen sich in Bezirke teilen lassen, für die Gleichheit dieser Größen in beiden Molekülhaufen besteht. Man kommt also zum Schluß, daß bei dem geschilderten molekularen Aufbau und gleichen spezifischen Volumen zwei Molekülhaufen identisch sind.

Da im kritischen Punkte die spezifischen Volumen der Flüssigkeit und ihres Dampfes dieselben sind, so müssen bei gleicher und sehr großer Anzahl Moleküle derselben Art in gleichen Volumen die beiden Aggregatzustände identisch sein. Es folgt also aus der Gleichheit der spezifischen Volumen die Identität aller Eigenschaften der beiden Aggregatzustände.

Die kritische Temperatur ist zuweilen als eine Grenztemperatur in dem Sinne aufgefaßt worden, daß unterhalb derselben Dampf und Flüssigkeit existieren können, oberhalb derselben aber nur der Dampf. Diese Auffassung ist aber nicht richtig, denn durch den kritischen Punkt, den Endpunkt der Dampfdruckkurve, geht keine Grenzlinie, welche das Gebiet oberhalb dieses Punktes von dem unterhalb desselben trennt. Die Unterscheidung beider Zustände, flüssig und dampfförmig, verliert von der kritischen Temperatur oder dem kritischen Druck an ihren Sinn, da bei Temperaturen oder Drucken, die größer sind als die kritischen, Kondensations- oder Verdampfungserscheinungen, die mit der Bildung zweier Phasen verknüpft sind, nicht mehr auftreten. Man kann diese Zustände als die hyperkritischen bezeichnen oder sie auch die liquiden oder fluiden nennen. Doch ist die letztere Bezeichnung nicht auf alle hyperkritischen anzuwenden, denn mit dem Druck wächst die Viskosität; bei sehr hohen Drucken werden auch oberhalb der kritischen Temperatur die Stoffe sehr viskos werden, ja vielleicht sogar ähnlich unseren festen Körpern. Das Reich der isotropen Zustände ist ein

Digitized by Google

sehr weites, da es sich von den verdünntesten bis zu den kondensiertesten Zuständen der Materie erstreckt. Daher ist die Benennung einzelner Provinzen dieses Reiches mit besonderen Namen nicht zu vermeiden.

1. Das Druck-Volumen-Diagramm von Andrews.[1]

Bringt man in ein mit einem Manometer verbundenes geteiltes Glasrohr CO_2 und bestimmt das Volumen V des CO_2 in Abhängigkeit vom Druck p bei konstanter Temperatur, so erhält man die in Fig. 7 dargestellten Isothermen. Beginnt man bei 13.1° von kleinen Drucken ausgehend das Volumen des CO_2 zu verkleinern, so ändern sich v und p auf einer hyperbelähnlichen Kurve. Nach Auftreten des ersten Nebels (Flüssigkeitströpfchen) wird der Druck vom Volumen unabhängig und bleibt es, wenn das CO_2 keine Beimengungen enthält, bis die letzte Spur des gasförmigen CO_2 verschwindet. Von hier an wächst bei geringer Volumenverkleinerung der Druck schnell an. Das flüssige CO_2 ist sehr wenig kompressibel. sein Gemenge mit Dampf ist in Abwesenheit von Beimengungen unendlich kompressibel. Die Volumenänderung bei der Kondensation pro 1 g CO_2, Δv, nimmt mit steigender Temperatur ab und verschwindet bei der kritischen Temperatur. Auf der Isotherme der kritischen Temperatur findet sich ein Wendepunkt, dessen Tangente parallel der v-Achse ist. Die Koordinaten dieses Punktes geben den kritischen Druck p_k und das kritische Volumen v_k an, Δv wird in diesem Punkte verschwindend klein. Die Isothermen höherer Temperaturen zeigen zuerst noch ein Gebiet stärkerer Kompressibilität, das aber schon bei 48.1° verschwunden ist.

Die gestrichelte Kurve, welche durch die Knicke der Isothermen geht, ist die Grenze zwischen dem Gebiet heterogener Zustände, in denen der Stoff in zwei Phasen: Dampf und Flüssigkeit, geteilt ist, und dem Gebiet homogener Zustände. Bei relativ großen Drucken und kleinem Volumen ist der Stoff flüssig, bei relativ kleinen Drucken und großem Volumen ist der Stoff gasförmig. Eine Grenze zwischen beiden Zuständen gibt es aber nicht. Ändert man den Druck, so daß der Punkt, der den Zustand des Systems darstellt, nicht in das heterogene Gebiet gelangt, so kann die Flüssigkeit kontinuierlich in Dampf und umgekehrt verwandelt werden, ohne daß eine Trennungsfläche, ein Meniskus, im Stoff auftritt, oder ohne daß sich sonstige

[1] *Phil. Trans. R. S. L.* **159**, 575 (1869); **166**, 421 (1876). *Pogg. Ann.* Erg.-Bd. **V**, 64 (1871).


Digitized by Google

Kondensations- oder Verdampfungserscheinungen bemerkbar machen; solche treten nur auf, wenn die Grenze des homogenen und heterogenen Gebietes überschritten wird.

Bezieht sich das Diagramm auf die Masseneinheit des Stoffes,

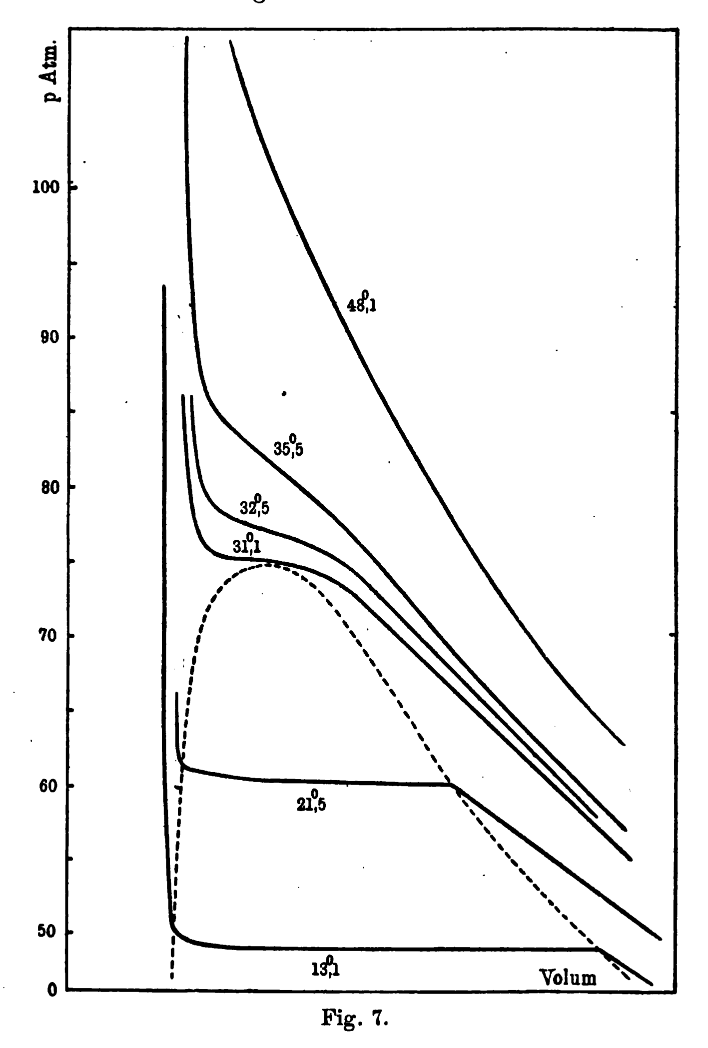


Fig. 7.

so geben die Schnittpunkte der Grenzkurve mit einer Parallelen zur v-Achse die spezifischen Volumen der Flüssigkeit v' und des Dampfes v'' bei den dieser Parallelen entsprechenden Werten von T und p. Für jedes spezifische Volumen v des heterogenen Systems kann aus dem Diagramm das Verhältnis der Massen beider Phasen

Digitized by Google

abgelesen werden. Da der Bruchteil der Gesamtmasse 1, der in Form von Dampf $x = \frac{v - v'}{v'' - v'}$, und der, welcher als Flüssigkeit vorhanden ist, $1 - x = \frac{v'' - v}{v'' - v'}$ beträgt, so ist $\frac{x}{1 - x} = \frac{v - v'}{v'' - v}$.

2. Die Bestimmung der kritischen Koordinaten.

Aus dem Isothermendiagramm kann man das Verhalten des Stoffes für andere vorgeschriebene Zustandsänderungen ableiten.

Beispielsweise kann man sich fragen, wie müssen beim Wachsen der Temperatur v und p geändert werden, damit ein unveränderlicher Bruchteil der Gesamtmasse als Dampf vorhanden ist. Es soll also die Beziehung $x = \frac{v - v'}{v'' - v'} =$ konst. gelten. Für einen bestimmten Wert von x können die Abschnitte auf den horizontalen Teilen der Isothermen (Fig. 7), leicht angegeben werden, durch welche der vorgeschriebene Weg der Zustandsänderung gehen muß.

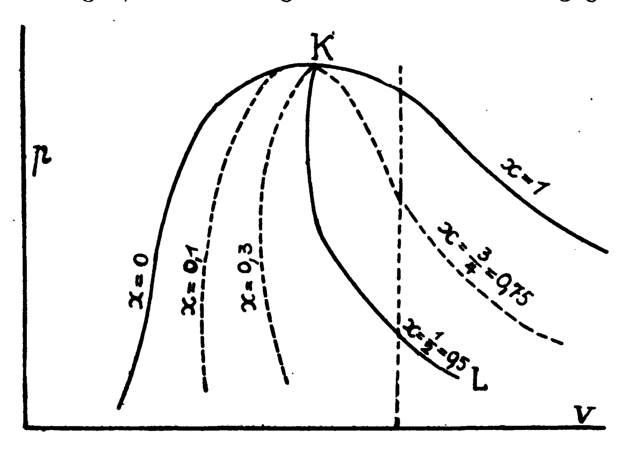


Fig. 8.

In Fig. 8 sind für einige x-Werte jene Wege dargestellt. Damit dieser Vorschrift genügt wird, müssen während der Zustandsänderung alle drei Variabeln, p, v und T geändert werden.

Erhitzt man eine Flüssigkeit, über der sich ihr Dampf befindet, in einem geschlossenen Glasrohr, also bei fast konstantem Volumen, so kann man der Figur leicht entnehmen, welche der beiden Phasen, die Flüssigkeit oder der Dampf, bei gegebenem Volumen verschwinden wird und bei welchem Druck das stattfinden wird. Die zu v und p gehörige Temperatur ist dem Diagramm der Volumenisothermen zu entnehmen. Kennt man das Volumen des Glasrohres v und die

Digitized by Google

Masse des Stoffes m in demselben, so braucht man nur auf der v-Achse bei diesem Wert v/m eine Senkrechte zu errichten und ihren Schnittpunkt mit der Grenzkurve aufzusuchen, um jene Aufgabe zu lösen. Wenn das Volumen des Gemenges von Dampf und Flüssigkeit kleiner als das kritische Volumen v_k ist, so verschwindet beim Erhitzen der Dampf, indem der Meniskus in den oberen Teil des Rohres rückt, im anderen Falle die Flüssigkeit, indem der Meniskus in den unteren Teil des Rohres rückt; nur wenn man vom kritischen Volumen ausgeht, so verschwindet der Meniskus in der Mitte des Rohres. Dieses Verhalten des Meniskus ergibt sich bei Berücksichtigung der x-Kurven. Fig. 8.

Bringt man in eine Reihe von Glasröhrchen gleichen Volumens verschiedene Mengen der Flüssigkeit, deren kritische Temperatur und deren kritisches Volumen bestimmt werden soll, so wird die Temperatur, bei der der Meniskus verschwindet, ein Maximum in Abhängigkeit von v/m haben, da die Grenzkurve auf der vT-Ebene

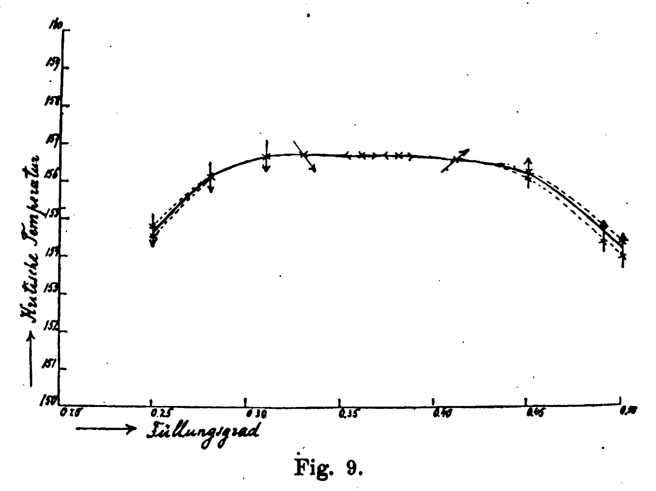


Fig. 9.

(Fig. 9) ein solches besitzt.[1] Die Temperatur dieses Maximums, t_k, ist die kritische Temperatur. In Fig. 9 sind die Resultate der Bestimmung der kritischen Temperatur[2] des SO_2 wiedergegeben. Die Pfeile der einzelnen Beobachtungspunkte geben die Richtungen an, in denen der Meniskus sich bei seinem Verschwinden bewegte; bei der maximalen Temperatur verschwand er in der Mitte des Röhrchens.

[1] A. Stoletow, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **25**, 303 (1893) u. **26**, 26 (1894).

[2] M. Centnerszwer, *Z. phys. Chem.* **46**, 473 (1903).

Digitized by Google

Die oberen Punkte beziehen sich auf die Temperatur des Verschwindens des Meniskus, die unteren auf die seines Wiedererscheinens. Die kritische Temperatur des SO_2 ergab sich hiernach zu $157.26^{\circ} \pm 0.2$. Die Bestimmung des kritischen Volumens nach dieser Methode ist weniger genau, da das Maximum der Kurve Fig. 9 ein sehr flaches ist. Wenn der zu untersuchende Stoff Beimengungen enthält, so findet sich auf der in dieser Weise bestimmten Grenzkurve in der Regel kein Maximum.

a) *Die Regel des geraden Durchmessers.*

Cailletet und Mathias[1] haben gefunden, daß die Kurve der Dichten der Flüssigkeiten und ihrer gesättigten Dämpfe einen geraden Durchmesser hat, auf dem der Wert der kritischen Dichte liegt. Bezeichnen δ'' und δ' die Dichten des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit, die miteinander im Gleichgewicht sind, und Δ die kritische Dichte, so gilt:

$$\frac{\delta'' + \delta'}{2} = \Delta + \alpha(t_k - t).$$

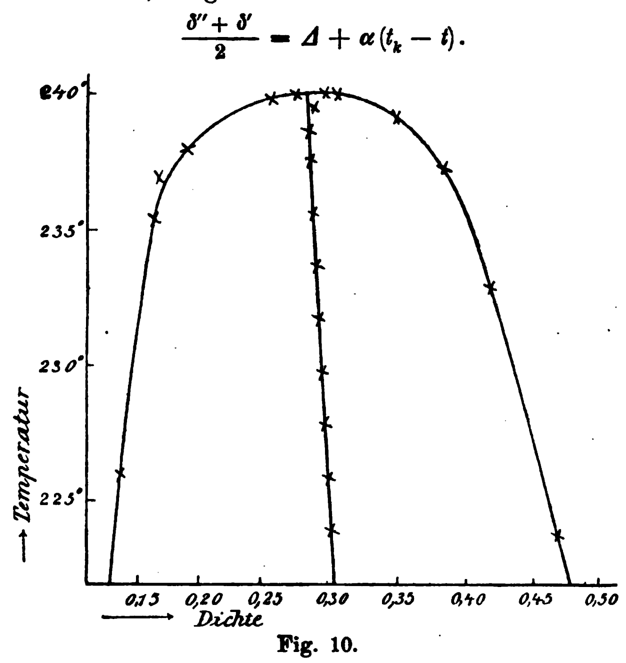


Fig. 10.

Bestimmt man für eine Reihe von Röhren, die verschiedene Mengen der zu untersuchenden Flüssigkeit enthalten, die Tempe-

[1] *Compt. rend.* **102**, 1202 (1886) u. E. Mathias, *Le Point critique des corps purs.* Paris, Naud, 1904.

Digitized by Google

raturen des Verschwindens der einen Phase, und trägt diese Temperaturen in Abhängigkeit von der Dichte der Füllung auf, so geben diese Punkte die Dichte der einen Phase bei der Temperatur des Verschwindens der anderen an. Fig. 10 bezieht sich auf Bestimmungen am Methylalkohol. Legt man durch die gefundenen Punkte eine Kurve, nimmt dann aus der Dichte der Flüssigkeit und der des gesättigten Dampfes bei derselben Temperatur das Mittel, und trägt dieses in Abhängigkeit von der Temperatur auf, so erhält man eine gerade Linie, den geraden Durchmesser, der durch den kritischen Punkt geht. Für Methylalkohol ergibt sich so die kritische Temperatur zu 240.2° ± 0.2 und die kritische Dichte zu 0.275.[1]

b) *Bestimmung des kritischen Druckes und der kritischen Temperatur.*

Erhitzt man bei unveränderlichem Volumen eine Flüssigkeit in Berührung mit ihrem Dampf, so wird sich der Druck auf der Dampfdruckkurve ändern, solange beide Phasen vorhanden sind. Verschwindet aber eine der beiden, so wird der Druck die Dampfdruckkurve verlassen, und sich entweder schneller oder langsamer ändern als zuvor. Bleibt nur die Flüssigkeit übrig, so wird sich der Druck schneller ändern als auf der Dampfdruckkurve, und bleibt nur der Dampf übrig, so wird sich der Druck langsamer ändern. Welche der beiden Phasen zuerst verschwindet, hängt ab vom Quotienten des konstanten Volumens, dividiert durch die Masse des Stoffes. Wenn dieser Quotient gleich dem kritischen Volumen v_k ist, so wird der Druck sich bei der Temperatursteigerung entlang der ganzen Dampfdruckkurve ändern und diese erst im kritischen Punkte verlassen. Wenn jener Quotient kleiner als v_k ist, so wird vor Erreichung des kritischen Punktes der Dampf verschwinden und der Druck wird nicht mehr auf der Dampfdruckkurve AK (Fig. 11), sondern auf der isometrischen Linie der Flüssigkeit DE ansteigen. Wenn jener Quotient größer als v_k ist, so wird nach Verschwinden der Flüssigkeit der Druck von AK auf die isometrische

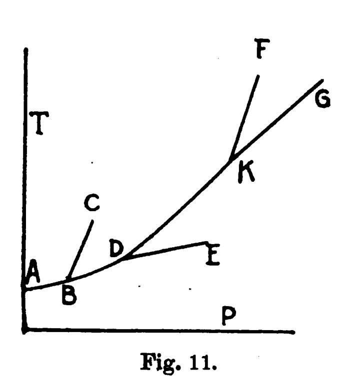


Fig. 11.

[1] Centnerszwer, *Z. phys. Chem.* **49**, 204 (1904).

Digitized by Google

Linie des Dampfes BC gelangen. Wählt man jenen Quotienten bei zwei Versuchen, das eine Mal ein wenig kleiner, das andere Mal ein wenig größer als v_k, so wird der Druck beim Erhitzen sich auf den Linien KF und KG ändern; ihr Schnittpunkt ist der gesuchte kritische Punkt K mit den Koordinaten p_k und t_k.

Nach dieser Methode bestimmten Cailletet und Colardeau[1] für Wasser im Stahlrohr t_k zu 366° und p_k zu 202 Atm. Um das dem Wasser gebotene Volumen fast unveränderlich zu erhalten, kommunizierte das Quecksilber im Stahlrohr durch eine Stahlkapillare mit einem zweiten Stahlrohr, durch dessen Wand ein isolierter Draht ging, dessen Kontakt mit einer Quecksilbersäule bei Änderungen von p und T des Wassers gerade aufrecht erhalten werden konnte.

Auch folgendes Verfahren zur Bestimmung des kritischen Drucks hat, wenn die Beobachtungen im Glasrohr ausgeführt werden können, zu guten Resultaten geführt. Erzeugt man bei einem Druck, der höher ist als der kritische, im Glasrohr ein Temperaturgefälle, innerhalb dessen die kritische Temperatur liegt, so tritt eine Dampfblase nicht mehr auf, sie tritt aber auf, wenn der Druck unterhalb des kritischen liegt. Man kann also den Druck, bei dem die Dampfblase noch auftritt, und den, bei dem sie nicht mehr auftritt, einander durch Ausprobieren beliebig nähern.[2]

c) *Adiabatische Volumenvergrößerungen bei Temperaturen wenig oberhalb der kritischen.*

FKD sei in Fig. 12 die Grenzkurve des heterogenen Gebietes und BB_1 eine Isotherme. Durch adiabatische (schnelle) Druckverkleinerung gelangt der Stoff aus dem Zustande B in den Zustand C im heterogenen Gebiet; hierbei kondensiert sich ein Teil des Dampfes. Die Folge ist ein lebhaftes Sieden der gebildeten Flüssigkeit, die sich auf den wärmeren Gefäßwänden kondensiert. Je geringer aber der anfängliche Druck auf der Isotherme BB_1 ist, um so kleiner wird die Menge der kondensierten Flüssigkeit, die bei der Druckverkleinerung vom Punkte B_1 an überhaupt nicht mehr erscheint, weil die adiabatischen Kurven

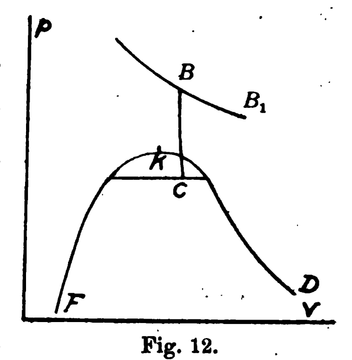


Fig. 12.

[1] Cailletet et Colardeau, *Journ. de Phys. II.* **10**, 333 (1891).
[2] Altschul, *Z. phys. Chem.* **11**, 577 (1893).

Digitized by Google

von Punkten kleineren Druckes als dem von B_1 nur im homogenen Gebiet verlaufen. Trifft eine Adiabate rechts vom Punkte K in das heterogene Gebiet, so tritt Kondensation ein, die Menge des kondensierten Dampfes ist aber, wie wir sahen, sehr verschieden. Befindet sich im Nebelkondensat ein thermometrischer Apparat von sehr geringer Wärmekapazität, so wird während des Siedens seine Temperatur steigen und zwar höchstens bis zu der des kritischen Punktes K. Hierauf gründend hat man die kritischen Temperaturen von Gasen wie O_2, N_2, H_2 usw. bestimmt.

d) *Lindes Verfahren zur Verflüssigung von Gasen.*

Joule und Thomson haben gezeigt, daß bei der Ausdehnung eines durch einen porösen Pfropfen strömenden Gases, das hierbei durch Sinken des Druckes von p_1 auf p_2 sich von v_1 auf v_2 ausdehnt, die Temperatur in der Regel von T_1 auf T_2 sinkt; nur beim H_2 ist eine geringe Erwärmung zu beobachten. van der Waals[1] konnte späterhin zeigen, daß diese Änderungen der Temperatur sich aus seiner Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

ableiten lassen. Es ergibt sich die Gleichung:

$$c_p(T_1 - T_2) = \left(\frac{2a}{RT_1} - b\right)(p_1 - p_2).$$

In der Regel ist $2a/R\,T_1 > b$ und daher $T_1 > T_2$; es tritt also in der Regel bei jenem Prozeß Abkühlung ein. Nur beim H_2 gilt die umgekehrte Beziehung. Da aber $2a/R\,T_1$ umgekehrt proportional T ist, während b von T nicht abhängt, so wird bei hinreichend tiefer Temperatur auch der H_2 sich abkühlen, nämlich von -80^0 an. Dieses Verhalten der Gase hat Linde[2] zu ihrer Verflüssigung benutzt. In seiner Kältemaschine wird durch einen Kompressor ein Gasstrom in ein langes Schlangenrohr, das in einem weiten steckt, gepreßt. Die Temperatur des sich ausdehnenden Gases sinkt, und zwar durch diese Anordnung, die einen Gegenstrom erzeugt, in beschleunigter Weise.

Bei Ableitung der Gleichung für $T_1 - T_2$ ist die Annahme gemacht, daß p_1 einen kleinen Wert hat. Daher ist b gegen v zu vernachlässigen. Wenn diese Vernachlässigung nicht gemacht werden

[1] *Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes.* Leipzig 1881.
[2] *Wied. Ann.* 57, 328 (1896).

Digitized by Google

darf, also bei größeren Werten von p_1, so erhält man für die Temperatur T_1, bei der $T_1 - T_2$ sein Vorzeichen wechselt, den Ausdruck:

$$T_1 = \frac{2a(v-b)^2}{Rbv^2}.$$

Dann hängt T_1 von v, also auch von p ab, und T_1 ändert sich in Abhängigkeit von p_1 auf einer Kurve, die nach F. A. Schulze[1] für Luft von $t_1 = 350^0$ bei $p = 1$ Atm. bis $t_1 = 30^0$ bei 370 Atm. verläuft und dann rückläufig wird, um bei $p = 1$ Atm. zu $t_1 = -140^0$ zu gelangen. Innerhalb des Zustandsfeldes, das von dieser pt-Kurve umschlossen wird, tritt bei der Ausdehnung Abkühlung, außerhalb derselben Erwärmung ein. Würde eine Linde-Maschine bei einem äußeren Druck von 400 Atm. arbeiten, so würde in dem Gegenstrom nur Erwärmung, nicht aber Abkühlung der Luft eintreten.

e) *Die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf.*

Führt man in ein Glasrohr, in dem sich eine Flüssigkeit mit ihrem Dampfe befindet, eine Glaskapillare, und bestimmt die Steighöhen der Flüssigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur, so wäre zu erwarten, daß die Steighöhe bei der kritischen Temperatur verschwindet. Das ist aber im allgemeinen nicht der Fall, weil in der Kapillare die Durchmischung durch Konvektionsströme eine sehr viel schlechtere ist als in der sie umgebenden Flüssigkeit, wodurch in der Kapillare ein Dichtegefälle bestehen bleibt. Ramsay und Shields haben zur Beseitigung solcher Dichtegefälle die Kapillare beweglich gemacht und sie vor der Ablesung durch einen elektromagnetischen Rührer auf- und abbewegt, um Dichtedifferenzen auszugleichen. Ersetzt man das Kapillarrohr durch zwei parallele Glasplatten, so liegen die Verhältnisse für die Durchmischung günstiger, und G. Gouy[2] überzeugte sich, daß die Steighöhe zwischen den beiden Glasplatten in der Tat bei der kritischen Temperatur verschwindet.

Die Steighöhe im Kapillarrohr nimmt bei normalen Flüssigkeiten linear mit steigender Temperatur ab, aber diese Gerade geht nicht durch die kritische Temperatur, sondern schneidet die Temperaturachse bei einer 6 bis 15^0 höheren Temperatur. Die Steighöhe nimmt also in der Nähe der kritischen Temperatur schneller ab als

[1] *Ann. d. Physik* **49**, 585 (1916).
[2] G. Gouy, *Journ. de Phys. III.* **6**, 479 (1897).

Digitized by Google

bei tieferen Temperaturen.[1] Dem entspricht, daß das Produkt der molekularen Oberfläche $(M v)^{2/3}$ und der Oberflächenspannung γ_t das sich nach Ramsay und Shields[2] bei normalen Flüssigkeiten ebenfalls linear mit der Temperatur ändert, in der Nähe der kritischen Temperatur langsamer als linear mit der Temperatur abnimmt (Fig. 13). Diese Abweichungen von der linearen Abnahme der Werte h

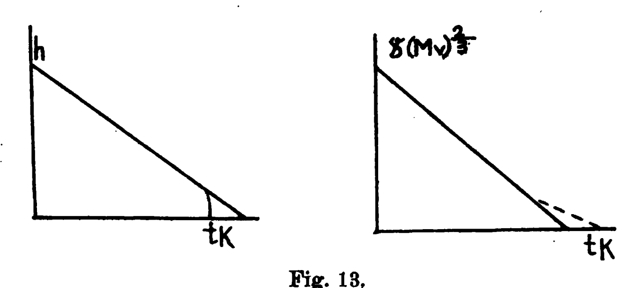


Fig. 13.

und $\gamma\ (M v)^{2/3}$ entsprechen der außerordentlich starken Änderung der spezifischen Volumen des Dampfes und der Flüssigkeit in der Nähe der kritischen Temperatur.

f) *Die Opaleszenz bei der kritischen Temperatur.*

Mit dem Identischwerden von Flüssigkeit und Dampf im kritischen Punkt ist eine optische Erscheinung verknüpft, die besonders eingehend von Travers und Usher[3] beschrieben wurde. Wenn der Meniskus in der Mitte des Rohres verschwindet, so tritt kurz vor seinem Verschwinden eine gleichmäßige Opaleszenz des Rohrinhaltes auf, die bald nach dem Verschwinden des Meniskus wieder verschwindet; in durchfallendem Licht erscheint der Rohrinhalt bräunlich, in auffallendem weißlich, während er sonst farblos ist. Wenn der Meniskus im Verschwinden nach dem unteren oder oberen Ende des Rohres wandert, so opalesziert der Teil des Rohrinhaltes, gegen den sich der Meniskus bewegt. Läßt man die Temperatur hierbei nur sehr langsam steigen, wodurch die Bewegung des Meniskus verlangsamt wird, so beginnen auch die Teile des Rohrinhaltes, von denen der Meniskus sich entfernt, zu opaleszieren. Läßt man ein elektromagnetisches Rührerchen den Rohrinhalt

[1] de Vries, *Comm. Phys. Lab. Leiden*, N. 6, Verschaffelt, *ibid.* N. 18 u. 32.

[2] Ramsay u. Shields, *Z. phys. Chem.* 12, 433 (1893).

[3] Travers, *Z. phys. Chem.* 57, 365 (1907).

Digitized by Google

vermischen, so tritt die Opaleszenz im ganzen Rohr kurz vor dem Verschwinden des Meniskus auf und verschwindet bald nach dem Meniskus. Die Abscheidung von Flüssigkeitströpfchen bei der Abkühlung der im hyperkritischen Zustande befindlichen Stoffe macht sich als milchige Trübung geltend. Beim SO_2 beträgt das Temperaturintervall der Opaleszenz nur 0 2° und beim Äthyläther 2°.

M. von Smoluchowski[1] wies zur Deutung dieser Erscheinungen darauf hin, daß bei regelloser Molekülverteilung im Raum größere Stellen unwahrscheinlicherer Molekülanhäufungen vorkommen werden, die sich ihrer Dichte nach von der Dichte der Flüssigkeit bei der kritischen Temperatur nicht unterscheiden werden, die aber wirkliche Flüssigkeitströpfchen noch nicht darstellen. Diese im beständigen Werden und Vergehen begriffenen Molekülanhäufungen bedingen die Opaleszenz, die auch sonst von vielen kleinen Partikeln hervorgebracht wird. Von A. Einstein[2] ist die Intensität und Farbe des bei der Opaleszenz zerstreuten Lichts theoretisch untersucht worden.

Die Opaleszenzerscheinungen sind auch in der Nähe der kritischen Punkte der Löslichkeitskurven von zwei oder mehreren Flüssigkeiten ineinander beobachtet worden und von J. Friedländer[3] ist gezeigt worden, daß in diesen trüben Medien eine Kataphorese nicht zu erzwingen ist; eine solche wäre zu erwarten, wenn es sich um wirkliche Tröpfchen (Phasen) handeln würde.

g) *Abnorme Erscheinungen.*

Von verschiedenen Autoren ist behauptet worden, daß der Gleichgewichtsdruck von Flüssigkeit und Dampf bei konstanter Temperatur von dem Massenverhältnis beider Phasen nicht unabhängig sei, und daß diese Abweichung vom normalen Verhalten der Einstoffsysteme, die besonders in der Nähe des kritischen Punktes deutlich hervortrete, dadurch bedingt sei, daß die Moleküle der Flüssigkeit von denen des Dampfes verschieden seien und ihre Umwandlung ineinander nicht mit großer Geschwindigkeit vor sich geht.

Dagegen haben andere, Kamerlingh Onnes[4], Ramsay[5] und

[1] v. Smoluchowski, *Ann. d. Physik* **25**, 205 (1907).
[2] A. Einstein, *Ann. d. Physik* **33**, 1275 (1910).
[3] J. Friedländer, *Z. phys. Chem.* **38**, 385 (1901).
[4] *Comm. Phys. Lab. Leiden*, N. 68. 1901.
[5] *Z. phys. Chem.* **14**, 486 (1894).

Digitized by Google

Kuenen[1] zeigen können, daß ein Teil der vermeintlichen Abweichungen vom normalen Verhalten vor allem durch Beimengungen bedingt ist, und besonders von Kuenen[2] sind die kritischen Erscheinungen in Zweistoffsystemen, den Anregungen von van der Waals' folgend, klargelegt worden. Ein anderer Teil der Abweichungen ist eine Folge der sich nur langsam ausgleichenden Dichte- und Konzentrationsunterschiede, und kann daher durch den von Kuenen eingeführten elektromagnetischen Rührer beseitigt werden.

Als das Resultat dieser Diskussionen hat sich ergeben, daß die bisher untersuchten Stoffe, wenn nur die Bedingung hinreichender chemischer Homogenität erfüllt ist, sich wie Einstoffsysteme verhalten, daß also der Gleichgewichtsdruck von der Menge beider Phasen unabhängig ist, oder daß die spezifischen Volumen des Dampfes und der Flüssigkeit ebenfalls unabhängig von der Menge der beiden Phasen und der Zeit sind, und daß, je mehr die Bedingung der chemischen Homogenität erfüllt ist, desto normaler das Verhalten der Flüssigkeiten wird.

Allerdings soll die Möglichkeit abnormen Verhaltens von bisher nicht untersuchten Flüssigkeiten nicht bestritten werden, denn wenn der Dampf und die Flüssigkeit in demselben Zustandspunkte verschiedene molekulare Zusammensetzungen haben, und wenn eine ihrer Molekülarten in eine oder zwei andere sich verwandelt, so wird sich der betreffende Stoff wie ein Zweistoffsystem verhalten und es können abnorme Erscheinungen auftreten. Da aber auch bei den assoziierten Flüssigkeiten, Gemischen verschiedener Molekülarten, diese abnormen Erscheinungen nicht in auffallender Weise in Erscheinung treten, so hat man anzunehmen, daß die Umwandlungen verschiedener Molekülarten ineinander bei der kritischen Temperatur im allgemeinen so schnell verlaufen, daß auch bei plötzlichen Kondensationen oder Verdampfungen sie erheblich schneller verlaufen, als der in ihrer Folge auftretende Wärmefluß Zeit braucht, um die ursprüngliche Temperatur und die von ihr abhängigen Größen des Druckes und Volumens wieder herzustellen.

Bekanntlich hat van der Waals die Koordinaten der kritischen Punkte aus den Abweichungen der betreffenden Gase vom Verhalten der idealen Gase ableiten können und das Gesetz

---

[1] *Comm. Phys. Lab. Leiden*, N. 17. 1901.

[2] J. P. Kuenen, *Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen*. Leipzig 1906.

Digitized by Google

der korrespondierenden Zustände aufgestellt. Diese Lehren sind in dem Lehrbuch der physikalischen Chemie von Nernst dargestellt und in ausführlicherer Weise von Kuenen in einer ausgezeichneten Monographie.[1]

IV. Allgemeines über die Gleichgewichtskurven.

Die Dampfdruckkurven haben bekanntlich einen Endpunkt, den kritischen Punkt. Daher ist es möglich, eine Flüssigkeit kontinuierlich in einen verdünnten Dampf zu verwandeln, ohne daß es möglich wäre anzugeben, in welchem Punkte diese Zustandsänderung stattgefunden hat. Zu diesem Zwecke braucht man nur p und T so zu ändern, daß der Weg auf der pT-Ebene die Dampfdruckkurve nicht schneidet. Den Grund für die Möglichkeit einer solchen kontinuierlichen Verwandlung von Flüssigkeit in Dampf oder umgekehrt fanden wir in dem molekularen Aufbau der Flüssigkeiten und Dämpfe. In beiden Phasen befinden sich die Moleküle ihren Raumkoordinaten nach in regelloser Verteilung, daher werden sie identisch, wenn ihre beiden spezifischen Volumen einander gleich werden.

Bei einem Kristall und seiner Schmelze liegen die Verhältnisse wesentlich anders. Im Kristall besetzen die orientierten Moleküle ein bestimmtes Raumgitter, während in der Schmelze die Moleküle räumlich regellos verteilt sind. Daher werden diese beiden Phasen nicht miteinander identisch werden, wenn ihre spezifischen Volumen in einem Zustandspunkt einander gleich werden. Aus diesem Grunde haben wir auch einen Endpunkt der Schmelzkurve analog dem kritischen Punkt der Dampfdruckkurve nicht zu erwarten. Dasselbe gilt für die Gleichgewichtskurven zweier anisotroper Phasen. Da kontinuierliche Übergänge von einem Kristall zu seiner Schmelze bei ihrer angedeuteten Molekularstruktur nicht denkbar sind, so muß das Zustandsfeld des Kristalls von dem seiner Schmelze in der Weise getrennt sein, daß eine kontinuierliche Überführung des Kristalls in seine Schmelze unmöglich wird. Dieser Forderung würden die folgenden Möglichkeiten entsprechen:

---

[1] J. P. Kuenen, *Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten und die Kontinuitätstheorie.* Vieweg & Sohn 1907.


Digitized by Google

Die Schmelzkurve verläuft zu unendlich hohen Temperaturen oder sie nähert sich asymptotisch einer maximalen Schmelztemperatur, oder sie hat ein Maximum und trifft schließlich auf die Druckachse oder schneidet zum zweitenmal die Sublimationskurve.

Jede dieser Möglichkeiten würde der Forderung genügen, daß ein kontinuierlicher Übergang vom Kristall in seine Schmelze und umgekehrt, nicht eintreten darf.

Auf Grund allgemeiner atomistischer Erwägungen kann man zwischen den vier möglichen Formen der Schmelzkurve keine Entscheidung treffen. Hierzu sind noch spezielle Kenntnisse über das Verhalten eines Kristalls und seiner Schmelze notwendig. Würde man die Abhängigkeit der Volumendifferenz eines Kristalls und seiner Schmelze von p und T und die der Schmelzwärme kennen, so wäre es möglich, auf Grund der Gleichung von Clausius und Clapeyron den Verlauf der Schmelzkurve zu beurteilen.

1. Die neutralen Kurven.

Wenn das spezifische Volumen eines Kristalls bei kleinen Drucken kleiner ist als das seiner Schmelze $v' > v''$ und dieselbe Beziehung für die Kompressibilität

$$\frac{d_T v'}{dp} > \frac{d_T v''}{dp}$$

gilt, so werden die Volumenisothermen beider Phasen sich schneiden (Fig. 14).

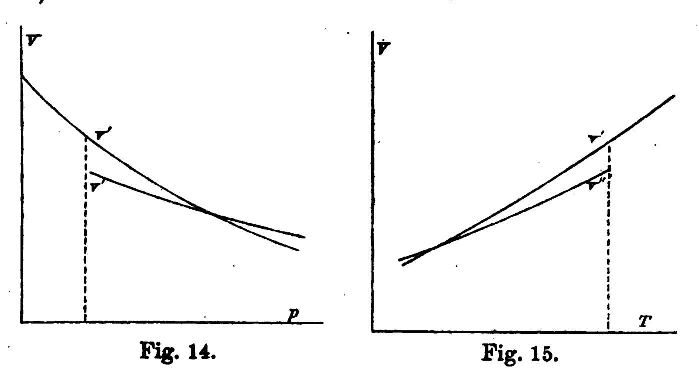


Fig. 14. Fig. 15.

Da ferner für die Wärmeausdehnung ebenfalls die Regel gilt, daß die des Kristalls kleiner ist als die der Schmelze, daß also

$$\frac{d_p v'}{dT} > \frac{d_p v''}{dT},$$

Digitized by Google

so werden mit abnehmender Temperatur die Volumenisobaren eines Kristalls und seiner Schmelze konvergieren (Fig. 15); sie würden sich sogar schneiden, wenn nicht die Temperaturachse nach tieferen Temperaturen durch den absoluten Nullpunkt begrenzt wäre. Bei gewissen Stoffen (Strontiumborat, Natriummetaphosphat und Arsentrioxyd) scheint dieser Schnittpunkt für $p = 1$ kg/cm² bei realisierbaren Temperaturen zu liegen. Vervollständigen wir unsere Vorstellungen dadurch, daß wir uns über der pT-Ebene die Volumenflächen eines Kristalls und seiner Schmelze konstruiert denken, so haben wir zwei Flächen, die sich in einer Raumkurve schneiden. Projiziert man diese Raumkurve auf die pT-Ebene, so teilt diese Projektion, die Kurve AB (Fig. 16), das Zustandsfeld in zwei Teile. In den Zustandspunkten des einen Teils ist $v' > v''$, bei der Kristallisation tritt Volumenverkleinerung ein, und in denen des anderen Teils ist $v' < v''$, hier tritt bei der Kristallisation Volumenvergrößerung ein. Diese Kurve der pT-Ebene wollen wir die neutrale Kurve des spezifischen Volumens nennen. Für die Änderungen des Volumens bei konstanter Temperatur mit dem Druck oder die bei konstantem Druck mit der Temperatur verschwinden auf der neutralen Kurve die folgenden Differenzen nicht:

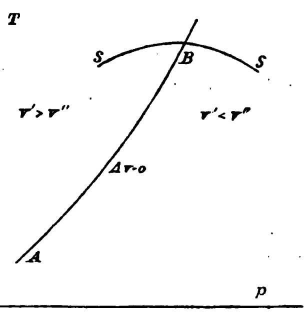


Fig. 16.

$$\frac{d_T v'}{dp} - \frac{d_T v''}{dp} \quad \text{und} \quad \frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT},$$

was aus der geometrischen Bedeutung der neutralen Kurve folgt.

Die Gültigkeit der Ungleichung

$$\frac{d_T v'}{dp} > \frac{d_T v''}{dp}$$

wurde seinerzeit auf Grund folgender Erfahrungen vermutet. Durch die Messungen der Volumenisothermen von Flüssigkeiten war damals bekannt, daß die Kompressibilität $\frac{d_T v'}{dp}$ mit wachsendem Druck abnimmt. Wenn bei der Kristallisation das Volumen abnimmt, so kann diese Abnahme auf eine Steigerung des inneren Druckes bei der Kristallisation zurückgeführt werden. Trifft aber das zu, so ist zu erwarten, daß für jeden Zustandspunkt diese Ungleichung

Digitized by Google

zutreffen wird. Eine späterhin gesammelte reiche Erfahrung hat gezeigt, daß jene Beziehung durchweg zutrifft.

Die Eigenschaften eines Kristalls können in zwei Klassen geteilt werden; in Skalare, die von der Richtung im Kristall nicht abhängen, wie das spezifische Volumen und der Wärmeinhalt und in Vektore, die von der Richtung im Kristall abhängen, wie die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit, die lineare Auflösungsgeschwindigkeit (Ätzfiguren), die elastischen Eigenschaften und das Leitvermögen für Licht, Wärme und elektrischen Strom. Nicht bei allen Kristallen müssen die zuletzt genannten Eigenschaften von der Richtung abhängen, so ist in regulären Kristallen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes von der Richtung im Kristall unabhängig. Die Eigenschaften der chemisch homogenen Flüssigkeiten sind immer Skalare, die eines Kristalls sind, zum Teil Skalare, zum Teil Vektore, und bei gewissen Eigenschaften hängt es von der Natur des Kristalls ab, ob die Eigenschaft ein Skalar oder ein Vektor ist.

Bei der Kristallisation tritt eine zweifache Änderung der Eigenschaften ein: die Skalare der Flüssigkeit ändern sich, bleiben aber Skalare, oder sie ändern sich und werden Vektore. Im ersten Falle existiert eine neutrale Kurve, im zweiten Falle eine Schar von neutralen Kurven, in deren pT-Werten eine Änderung der betreffenden Eigenschaft nicht erfolgt. Die Lage der neutralen Kurve auf der pT-Ebene für jede Eigenschaft ist eine andere; denn würden die neutralen Kurven aller Eigenschaften zusammenfallen, so würden alle Eigenschaften des Kristalls und seiner Schmelze auf dieser einzigen neutralen Kurve gleich werden, oder der Kristall und seine Schmelze würden identisch werden. Das widerspricht aber sowohl der Erfahrung als auch unseren Vorstellungen über den atomistischen Aufbau eines Kristalls und seiner Schmelze.

Zusammenfassend kann man also sagen: Bei der Kristallisation einer Schmelze auf ihrer Gleichgewichtskurve mit dem Kristall ändern sich die Eigenschaften im allgemeinen[1] diskontinuierlich, ausgenommen auf den neutralen Kurven. Außerdem verwandelt sich ein Teil der Skalare der Schmelze in Vektore.

Die neutralen Kurven sind auch für den Verlauf der Gleichgewichtskurven eines Kristalls und seiner Schmelze oder für die

[1] Ausgenommen sind die Eigenschaften, die einander gleich werden, wenn das Gleichgewicht sich herstellt, wie der Dampfdruck des Kristalles und seiner Schmelze im Tripelpunkt, die Löslichkeit und das thermodynamische Potential.


Digitized by Google

zweier Kristallarten von Bedeutung. Durchschneidet nämlich die Schmelzkurve die neutrale Kurve der spezifischen Volumen, so ist dieser Schnittpunkt ein Maximalpunkt der Schmelzkurve. Denn wenn in der Gleichung

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v T}{R_p}$$

$\Delta v = 0$ wird, so wird auch $dT/dp = 0$ sein, da R_p einen endlichen Wert haben muß nach dem Satze, daß die neutralen Kurven des spezifischen Volumens und des Wärmeinhaltes nicht zusammenfallen können. Wenn aber $dT/dp = 0$ ist im Schnittpunkt der Schmelzkurve SS mit der neutralen Kurve AB Fig. 16, so wird dieser Punkt ein Maximalpunkt der Schmelzkurve sein müssen, da dT/dp in diesem Punkte sein Vorzeichen wechselt.

Konstruiert man die Flächen des Wärmeinhaltes für die Masseneinheit eines Stoffes als Kristall und Flüssigkeit über der pT-Ebene, (als Wärmeinhalt soll hier die Wärmemenge bezeichnet werden, die der Masseneinheit des Stoffes bei konstantem Druck bei der Erwärmung von $T = 0$ bis T zuzuführen ist), so ist die Differenz der beiden Ordinaten in demselben Zustandspunkt gleich R_p, der gesamten Schmelzwärme (inkl. der äußeren Arbeit $p \cdot \Delta v$).

Die neutrale Kurve der beiden Flächen des Wärmeinhaltes verläuft in der Regel bei hohen Drucken, da R_p bei kleinem Druck auch bei $T = 0$ noch einen merklichen positiven Wert hat. In Fig. 17 ist der Verlauf der neutralen Kurve CD, auf der $R_p = 0$ ist, angedeutet. Im Schnittpunkt der Gleichgewichtskurve SS mit der neutralen Kurve CD wird $dT/dp = \infty$, weil $\Delta v / T$ einen endlichen Wert hat, während $R_p = 0$ ist. In diesem Schnittpunkt steht also die Tangente an die Gleichgewichtskurve senkrecht auf der p-Achse, und da R_p hier von positiven zu negativen Werten durch den Nullwert geht, wobei $\Delta v T$ ständig positive Werte hat, so springt dT/dp in jenem Schnittpunkt vom Werte $+\infty$ zum Werte $-\infty$ und die Gleichgewichtskurve SS wird in diesem Punkte rückläufig.

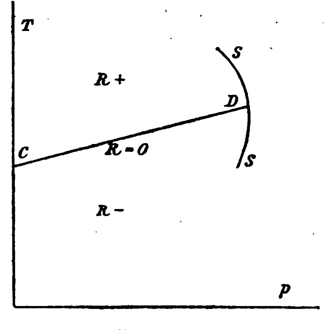


Fig. 17.

2. Die Formen der Gleichgewichtskurven.

Die Lage der neutralen Kurven $\Delta v = 0$ und $R_p = 0$, und die des Tripelpunktes: Dampf, Flüssigkeit, Kristall bestimmen die Form der Gleichgewichtskurven. Nicht jede Lage der beiden neutralen Kurven ist zulässig. Würde die neutrale Kurve $R_p = 0$ für das Gleichgewicht: Kristall und Schmelze, auf der pT-Ebene oberhalb der neutralen Kurve $\Delta v = 0$ verlaufen, so müßte die Schmelzkurve mit wachsendem Druck zu beliebig hohen Temperaturen verlaufen, was aber mit unseren molekularkinetischen Vorstellungen über den Schmelzvorgang nicht gut zu vereinigen ist, denn es ist zu erwarten, daß die lebendige Kraft der schwingenden Bewegungen der Moleküle um ihre Gitterpunkte die das Gitter zusammenhaltenden Kräfte bei hinreichender Steigerung der Temperatur überwinden wird. Dieselbe Schwierigkeit würde sich geltend machen, wenn die neutrale Kurve $R_p = 0$ steiler verliefe als die neutrale Kurve $\Delta v = 0$.

Demnach bleiben nur folgende Fälle übrig: die neutrale Kurve $\Delta v = 0$ liegt über der neutralen Kurve $R_p = 0$, und wenn sie sich schneiden, so muß die neutrale Kurve $\Delta v = 0$ steiler verlaufen als die, auf der $R_p = 0$ ist. Wenn sich die beiden neutralen Kurven auf der pT-Ebene bei positiven Werten von T schneiden, dann ist die vollständig entwickelte Form der Gleichgewichtskurve einer in sich geschlossenen Kurve möglich.

Ob diese vollständig entwickelte Form unseren realen Stoffen zukommt, ist eine andere Frage, auf die späterhin näher einzugehen sein wird.

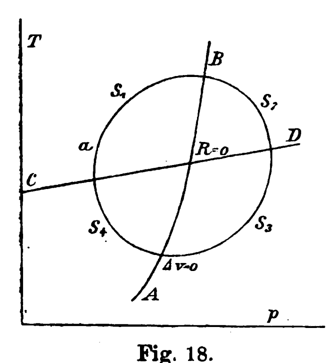


Fig. 18.

Wenn die beiden neutralen Kurven $\Delta v = 0$ und $R_p = 0$ sich auf der pT-Ebene schneiden, dann **kann** die Form der Gleichgewichtskurve (Schmelzkurve oder Umwandlungskurve) die einer in sich geschlossenen Kurve sein (Fig. 18). Im Schnittpunkt der beiden neutralen Kurven ist sowohl $\Delta v = 0$ als auch $R_p = 0$. Hätten die beiden Phasen in diesem pT-Punkte gleiche Anordnung der Moleküle, so müßten sie identisch werden. Wenn sie aber verschiedene räumliche Verteilungen haben, wie eine isotrope und eine anisotrope Phase, so ist das natürlich nicht möglich. Auf der Dampfdruckkurve tritt ein kritischer Punkt auf, in

Digitized by Google

dem $\Delta v = 0$ und $R_p = 0$ sind, es ist der Endpunkt der Dampfdruckkurve. Auf der Schmelzkurve fehlt derselbe, und würde im Falle ihrer vollständigen Entwicklung von der Schmelzkurve umkreist werden.

Die Vorzeichen der Umwandlungswärme oder Schmelzwärme R_p, die der Volumendifferenz Δv und die aus ihnen nach der Gleichung von Clausius und Clapeyron folgenden Vorzeichen von dT/dp und d^2T/dp^2 sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Als Quadranten der Gleichgewichtskurve sind ihre Stücke zwischen je zwei Schnittpunkten je zweier neutraler Kurven bezeichnet.

Quadrant	Schmelzwärme R_p	Volumenänderung Δv	$\frac{dT}{dp}$	$\frac{d^2T}{dp^2}$
1	+	+	+	—
2	+	—	—	—
3	—	—	+	+
4	—	+	—	+

Die Gleichung von Clausius-Clapeyron, eine Folge aus den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik, läßt also die in sich geschlossene Form der Gleichgewichtskurve zu, womit aber noch nicht gesagt ist, daß sie bei den realen Stoffen vorkommt. Wenn aber auch diese Form überhaupt nicht vorkommen sollte, so wäre es doch ein wesentlicher Vorteil, wenn die Stücke der realen Gleichgewichtskurven sich sämtlich als Stücke einer in sich geschlossenen Gleichgewichtskurve auffassen ließen, oder wenn man durch Verschiebung der Koordinatenachsen p und T gegen die feststehend gedachte, in sich geschlossene Gleichgewichtskurve alle realen Formen derselben ableiten könnte.

Die Schmelzwärme R_p ist gleich der Summe aus der Energiedifferenz beider Phasen plus der äußeren Arbeit bei ihrer Umwandlung

$$R_p = \Delta E + p \cdot \Delta v.$$

Bei den Stoffen, die bei kleinen Drucken im Kristallzustande stabil sind, hat R_p bis zur Temperatur des absoluten Nullpunktes positive Werte, soviel bisher hierüber bekannt geworden ist. Dann ist der Energieinhalt E der isotropen Phase bei allen Temperaturen größer als der der anisotropen, ΔE also positiv, und da die äußere Arbeit beim Übergange in die isotrope Phase, $p \cdot \Delta v$, bei kleinen Drucken ohne Bedeutung ist, so hat man zur isothermen Umwandlung der anisotropen Phase in die isotrope Wärme zuzuführen, R_p ist also positiv. Bei hohen Drucken nach Überschreitung der

Digitized by Google

neutralen Kurve, auf der $\Delta v = 0$ ist, wird aber Δv negativ, und daher muß R_p bei hinreichend hohem Druck sein Vorzeichen wechseln.

Für die Lage der neutralen Kurve, auf der $R_p = 0$ ist, ergibt sich in unserem Falle bei $T = 0$ und positivem ΔE, daß die neutrale Kurve, auf der $R_p = 0$ ist, die p-Achse bei einem höheren Druck schneiden muß als die neutrale Kurve, auf der $\Delta v = 0$ ist. In diesem Falle würde sich eine Form der Schmelzkurve ergeben, wie sie in Fig. 19 dargestellt ist. Die Dampfdruckkurve fällt in dieser Darstellung mit der T-Achse zusammen. Der Stoff ist im glasartig-isotropen Zustande auf dem ganzen Felde, das von der Schmelzkurve und den Koordinatenachsen umgrenzt wird, instabil, das Zustandsfeld seiner stabilen Zustände liegt bei sehr hohen Drucken.

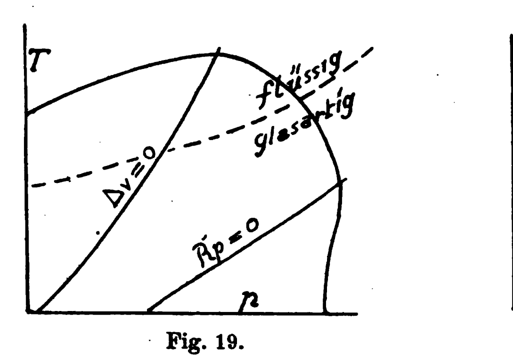


Fig. 19.

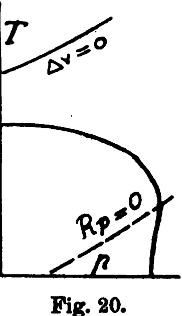


Fig. 20.

Zwischen diesem Zustande und dem flüssigen Zustande gibt es keine Gleichgewichtskurve. Sowohl mit abnehmender Temperatur, als auch mit steigendem Druck nimmt die Viskosität der Flüssigkeiten zu, daher ist es möglich, sie sowohl bei hinreichender Unterkühlung als auch bei hinreichender Drucksteigerung zuerst in viskose Massen und dann in glasartige zu verwandeln, und natürlich wird diese Veränderung erst recht vor sich gehen, wenn man sowohl den Druck steigert, als auch die Temperatur erniedrigt, doch muß der Stoff im Zustandsfelde des isotropen Zustandes bleiben, wenn eine Entglasung vermieden werden soll. Die gestrichelte Kurve gibt die p- und T-Werte an, bei denen die Flüssigkeit sehr viskos wird.

Bei Stoffen, die unter Volumenverkleinerung schon bei kleineren Drucken schmelzen, bei denen die neutrale Kurve, auf der $\Delta v = 0$ ist, in Gebiete fällt, in denen der anisotrope Zustand nicht realisierbar ist, kann die Form der Schmelzkurve, die in Fig. 20 dargestellte sein.

Digitized by Google

Bei den bisher bekannten Stoffen scheint die Schmelzkurve nicht so weit rückläufig zu werden, daß sie wieder zu kleinen Drucken zurückkehrt und ein zweites Mal bei tieferen Temperaturen die Dampfdruckkurve schneidet, weil R_p bei kleinen Drucken bis zu $T = 0$ sein Vorzeichen nicht wechselt. Nur wenn dieser Wechsel eintritt, könnte ein zweiter Tripelpunkt: Dampf, Flüssigkeit und Kristall, bei kleinen Drucken auftreten. In der Fig. 21 denke man sich auf der p-Achse eine gebrochene Potenz von p aufgetragen, um die Dampfdruckkurve und die Schmelzkurve in demselben Diagramm zur Darstellung zu bringen. Die Dampfdruckkurve der isotropen Zustände ist im Kristallfelde gestrichelt gezeichnet. Im Tripelpunkt c schmilzt der Kristall bei Wärmezufuhr, im Tripelpunkt d kristallisiert das Glas bei Wärmezufuhr. Die gestrichelte Linie soll einen Weg angeben, auf dem die kontinuierliche Umwandlung von Dampf in ein bei kleinen Drucken stabiles Glas ausführbar wäre.

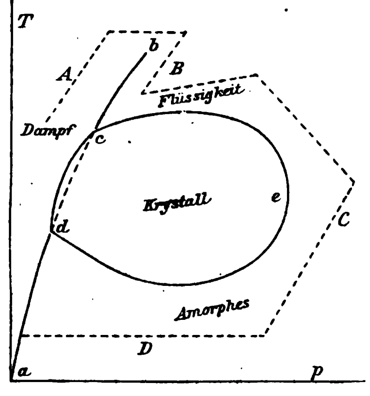


Fig. 21.

Was für die Schmelzkurven gilt, wird im allgemeinen auch für die Gleichgewichtskurven zweier isotroper Phasen, die Umwandlungskurven, gelten. Doch ist hier die Wahrscheinlichkeit des Auftretens voll entwickelter Gleichgewichtskurven noch geringer als bei den Schmelzkurven, da viele Umwandlungskurven die Schmelzkurven schneiden und dadurch abbrechen werden. Die Umwandlungskurven enden in Tripelpunkten oder schneiden die Druckachse, was im Einklang steht mit dem allgemeinen Satz: daß die Zustandsfelder anisotroper Phasen begrenzte sind, daß also auf Gleichgewichtskurven, die sich auf Gleichgewichte beziehen, an denen mindestens eine anisotrope Phase teilnimmt, kritische Punkte nicht auftreten.

Die Schnittpunkte der Gleichgewichtskurven mit den neutralen Kurven, die maximale Gleichgewichtstemperatur, bei der $\Delta v = 0$ ist, und der maximale Gleichgewichtsdruck, bei dem $R_p = 0$ ist, sind beide zur Beobachtung gelangt und genauer untersucht worden; so die maximale Gleichgewichtstemperatur für die Schmelzkurve des Glaubersalzes, die Umwandlungskurve von rotem in gelbes HgJ_2,

Digitized by Google

der maximale Gleichgewichtsdruck für die Umwandlungskurve von Eis I in Eis III und die Gleichgewichtskurve der beiden Benzolformen I und II. Näheres hierüber ist bei den betreffenden Zustandsdiagrammen nachzusehen.

In Fig. 21a ist die Volumenfläche über der pT-Ebene dargestellt. Auf ihr sind zum Ausdruck gebracht: die diskontinuierliche Volumenänderung auf der Sublimationskurve sowie auf der Dampf-

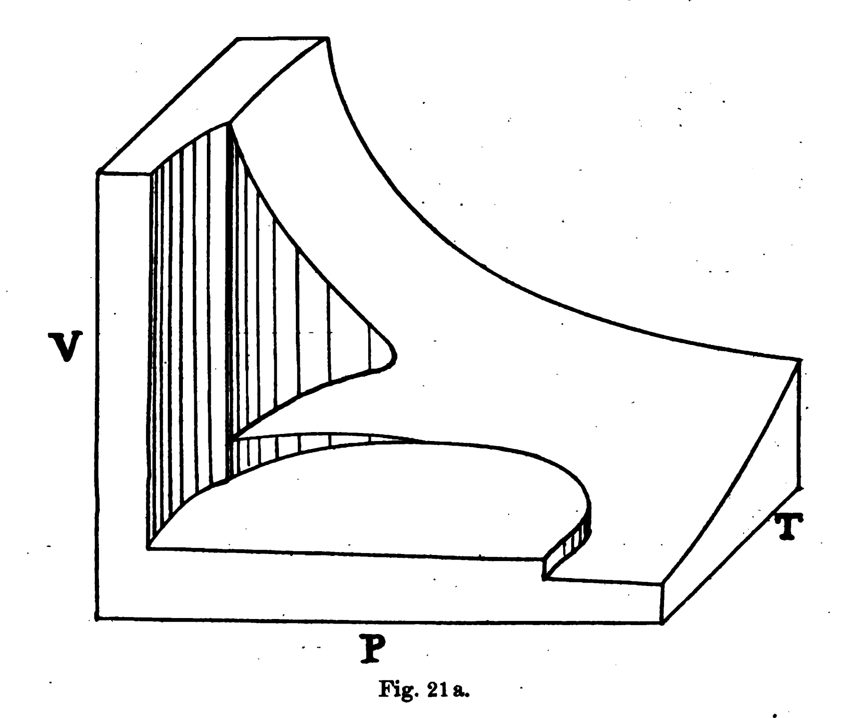


Fig. 21a.

druckkurve, die im kritischen Punkt verschwindet und die Volumenänderung beim Schmelzen, die bei dem maximalen Schmelzpunkt ihr Vorzeichen wechselt.

3. Die Änderung der Eigenschaften bei der Änderung des Aggregatzustandes.

Wir können die Eigenschaften nach ihren Änderungen bei Änderungen des Aggregatzustandes in zwei Gruppen teilen.

Die Eigenschaften der ersten Gruppe: das Volumen, der Wärmeinhalt, das elektrische Leitvermögen, die magnetische Suszeptibilität und die Löslichkeit fremder Stoffe ändern sich bei Änderung des

Digitized by Google

Aggregatzustandes im allgemeinen diskontinuierlich. Nur in singulären Punkten der Gleichgewichtskurven zweier verschiedener Aggregatzustände, in den Schnittpunkten der neutralen Linien mit den Gleichgewichtskurven, kann die diskontinuierliche Änderung dieser Eigenschaften fehlen.

Die Eigenschaften der zweiten Gruppe: der Dampfdruck, das thermodynamische Potential, die Löslichkeit eines Stoffes, in dem sich die Änderung des Aggregatzustandes vollzieht, in einer anderen Phase ohne Änderung des Aggregatzustandes und die elektromotorische Kraft von Umwandlungselementen ändern sich bei Änderungen des Aggregatzustandes nie in diskontinuierlicher Weise.

Wenn in den singulären Punkten der Gleichgewichtskurve, ihren Schnittpunkten mit den neutralen Kurven, für die Eigenschaften der ersten Gruppe eine diskontinuierliche Änderung bei der Umwandlung des Stoffes nicht eintritt, so treten doch in den Differentialquotienten dieser Eigenschaften nach p und T diskontinuierliche Änderungen auf, die Eigenschaftsisothermen oder -isobaren schneiden sich beim Gleichgewichtspunkt unter einem größeren oder kleineren Winkel. Dasselbe gilt auch für die Differentialquotienten der Eigenschaften der zweiten Gruppe nach p und T.

Für die Praxis der Feststellung von Umwandlungspunkten ergeben sich hieraus folgende Regeln:

1. Die Messung der Eigenschaften der ersten Gruppe behufs Auffinden von Umwandlungspunkten stellt geringere Anforderungen an die Genauigkeit der Messung, als die Messung der der zweiten Gruppe.

2. Wenn der Isotherme oder Isobare einer Eigenschaft der ersten Gruppe die Diskontinuität bei der Umwandlung fehlt, so wird dieselbe auf den entsprechenden Kurven des ersten Differentialquotienten der Eigenschaft in Abhängigkeit von dem Druck bzw. der Temperatur auftreten.

Stellt man die Eigenschaften der Stoffe in ihrer Abhängigkeit von p und T dar, indem man auf der pT-Ebene Senkrechte errichtet, deren Längen proportional den Werten der betreffenden Eigenschaften sind, und denkt sich durch die Enden zusammengehöriger Senkrechten eine Fläche gelegt, so treten auf den Flächen der Eigenschaften der ersten Gruppe Diskontinuitäten auf. Projiziert man diese auf die pT-Ebene, so fallen diese Projektionen der Diskontinuitäten auf den Flächen verschiedener Eigenschaften zusammen. Diese Kurven der pT-Ebene sind die Gleichgewichtskurven der Aggregatzustände des betreffenden Stoffes.

Digitized by Google

Stellt man in derselben Weise die Eigenschaften der zweiten Gruppe dar, so finden sich auf diesen Flächen keine Diskontinuitäten wie auf den Eigenschaftsflächen der ersten Gruppe, sondern an ihrer Stelle nur Kanten, in denen sich die Eigenschaftsflächen verschiedener Aggregatzustände schneiden. Die Projektionen dieser Kanten auf die pT-Ebene fallen für einen Stoff wieder zusammen und sind für diesen Stoff identisch mit den Projektionen der Diskontinuitäten der Eigenschaftsflächen der ersten Gruppe, und identisch mit den Gleichgewichtskurven der Aggregatzustände des betreffenden Stoffes.

4. Ist es notwendig, daß die Dampfdruck-, die Sublimations- und die Schmelzkurve sich schneiden?

Es liegt die formelle Möglichkeit vor, daß ein Stoff als Flüssigkeit oder als Kristall nicht auftreten kann.

1. a) Es kann Stoffe geben, die in den Kristallzustand überhaupt nicht übergehen. Solche Stoffe würden nur eine Dampfdruckkurve besitzen.

b) Wenn der Stoff im Kristallzustande nur bei hohen Drucken beständig ist, würde die Schmelzkurve die Dampfdruckkurve nicht schneiden.

Beide Fälle sind experimentell voneinander nur dann zu unterscheiden, wenn für den Fall 1b der Nachweis geliefert ist, daß die Gleichgewichtskurve für den isotropen und den anisotropen Zustand bei höheren Drucken so verläuft, daß sie die Dampfdruckkurve nicht schneiden kann.

2. Wenn der Stoff nur als Dampf und Kristall beständig ist, aber als Flüssigkeit nicht existiert, so würde seinem Zustandsdiagramm die Dampfdruckkurve fehlen.

Da die Methoden der Trennung verschiedener Stoffe voneinander sich hauptsächlich auf den Vorgang der Kristallisation gründen, so ist unsere Kenntnis von Stoffen, die bei gewöhnlichem Druck nicht kristallisieren, sehr beschränkt, ganz selten trifft man auf einen nicht kristallisierenden Stoff, den man als chemisch homogen ansprechen darf. Der einzige Stoff dieser Art, der allgemein als chemisch homogen angesprochen wird, ist das Borsäureanhydrid, B_2O_3. Dasselbe entsteht aus dem gut kristallisierenden Hydrat H_3BO_3 durch Wasserabgabe.

5 g B_2O_3 wurden in einem Pt-Schiffchen von 8 cm Länge zusammengeschmolzen und in demselben wurde ein Temperatur-

Digitized by Google

gefälle von 800—20° dauernd erzeugt. Auch nach 8 Tagen war das Glas vollkommen klar geblieben. Zwischen 800°—20° hat also die Zahl der Kristallisationszentren im flüssigen, viskosen und harten B_2O_3 keinen merklichen Wert. Dazu kommt, daß dieser Stoff in nicht unerheblichen Mengen industriell erzeugt wird und von Bildung von Kristallisationszentren in ihm nie etwas bekannt geworden ist.

Ferner wurden 100 g B_2O_3 in Stücken unter trockenem Maschinenöl bei 3000 kg langsam von 20 auf 150° erwärmt, bei dieser Temperatur 10 Stunden belassen und dann langsam abgekühlt. Eine merkliche Volumenänderung war hierbei nicht eingetreten und das Aussehen der klaren Stücke war zum Schluß unverändert. Es ist also möglich, daß im Zustandsdiagramm des B_2O_3 nur eine Dampfdruckkurve vorhanden ist, oder daß die Schmelzkurve bei so hohen Drucken verläuft, daß sie die Dampfdruckkurve nicht schneidet.

Ganz entgegengesetzt liegen die Verhältnisse, wenn die Tendenz zur Kristallisation so groß ist, daß der Stoff im flüssigen Zustande überhaupt nicht beständig ist. In diesem Falle fehlten dem Zustandsdiagramm die Dampfdruckkurve und die Schmelzkurve. Die Sublimationskurve würde bei kleinen Gleichgewichtsdrucken steil zu höheren Temperaturen verlaufen, dann aber mit zunehmender Dampfdichte immer flacher werden und schließlich würde sie die Richtung einer Schmelzkurve annehmen.

Bei der Beantwortung der zweiten Frage, ob es Stoffe gibt, die im flüssigen Zustande nicht existieren, hat man sich vor allem darüber zu einigen, wann man den Zustand eines Stoffes als flüssig bezeichnen will. Die Beantwortung dieser Frage stößt auf Schwierigkeiten, weil das Zustandsfeld des flüssigen Zustandes vom Dampffelde nur teilsweise durch die Dampfdruckkurve abgegrenzt ist. Daher hängt es vom Wege der Zustandsänderung ab, ob man ausgehend vom Dampf, Kondensationserscheinungen, die als Verflüssigung zu deuten sind, beobachten wird oder nicht.

Bei isothermen Zustandsänderungen des Dampfes werden Kondensationserscheinungen nach Überschreitung der Dampfdruckkurve beobachtet, der Stoff gelangt ins Flüssigkeitsfeld; diese Erscheinungen treten nicht mehr auf oberhalb der kritischen Temperatur T_k. Dementsprechend könnte man den Zustand des Stoffes im Falle, daß die kritische Temperatur höher liegt als der maximale Schmelzpunkt T_m (Fig. 22), als flüssig auf dem Streifen zwischen T_k und T_m nach höheren Drucken hin bezeichnen, und im Falle, daß T_m

Digitized by Google

höher liegt als T_k (Fig. 23), könnte man den Zustand des Stoffes im Felde $K\,d\,t$ als flüssig bezeichnen.

Aber es liegt kein Grund vor, die isothermen Zustandsänderungen vor den isobaren auszuzeichnen. Kondensationserscheinungen treten bei isobaren Zustandsänderungen aber nur ein, wenn der Druck zwischen den Grenzen p_t und p_k liegt; bei Drucken, die größer als p_k sind, treten Kondensationserscheinungen nicht mehr auf. Da der kritische Punkt bei relativ kleinen Drucken, häufig zwischen

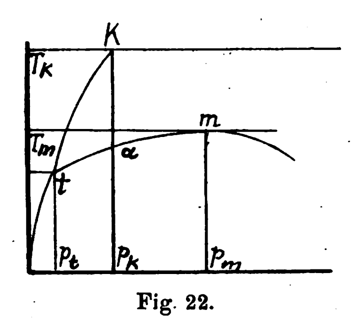


Fig. 22.

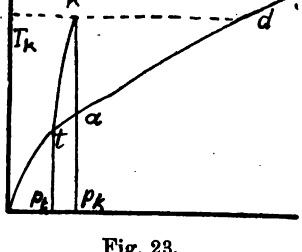


Fig. 23.

100 und 200 kg/cm² liegt, und die absolute Temperatur des Tripelpunktes T_t häufig $^2/_3$ der kritischen beträgt, so hat das Zustandsfeld $t\,k\,a$ eine sehr geringe Ausdehnung. Wollte man das Resultat dieser Betrachtungen streng beachten, so dürfte man nicht sagen, daß ein Kristall bei einem Druck größer als p_k, also größer als 100—200 kg/cm², mit einer Flüssigkeit im Gleichgewicht sein kann. Man sieht hieraus nur, wie wenig geeignet die Sprache ist, um die Mannigfaltigkeit der Änderungen der Aggregatzustände zu beschreiben, und erkennt die Notwendigkeit geometrischer Methoden.

Auf die Frage zurückkommend, ob es Stoffe gibt, denen der flüssige Zustand fehlt, kann man folgendes anführen. In der Regel ist die absolute Temperatur des Tripelpunktes $^1/_3$—$^1/_2$ der des kritischen Punktes. Bei Stoffen, die beim Verdampfen stark dissoziieren, nähert sich der Tripelpunkt der kritischen Temperatur, und der Tripelpunkt rückt zu höheren Drucken. Zu diesen Stoffen gehören die Ammonium- und Phosphoniumsalze. Für das Phosphoniumchlorid sind diese Gleichgewichtskurven bestimmt worden[1], Fig. 24 gibt dieselben wieder. Die Dampfdruckkurve erstreckt sich nur über ein Temperaturintervall von 20°. Die Schmelzkurve ist bis 102.4° und 3050 kg/cm² verfolgt worden, der maximale Schmelz-

[1] *Kristallisieren und Schmelzen.* S. 283 bis 294.

Digitized by Google

punkt liegt also viel höher als der kritische Punkt, der bei 50.1° gefunden wurde. Man bemerkt, daß der Winkel, unter dem sich die Schmelzkurve und die Sublimationskurve schneiden, ein sehr kleiner ist, während sie sich sonst häufig einem rechten Winkel nähert. Wenn die Dampfdruckkurve fehlte, so würden die Sublimationskurve und die Schmelzkurve ohne Knick ineinander übergehen und man hätte dann nur eine Gleichgewichtskurve zwischen Kristall und Dampf. Je reicher der Dampf an den Dissoziationsprodukten der kristallisierenden Verbindung ist, desto weniger wahrscheinlich ist die Kondensation dieser Mischung zu einer Flüssigkeit, wenn die Dissoziationsprodukte sich im hyperkritischen Zustande befinden. Dann ist es möglich, daß nur die Moleküle der Verbindung sich kristallbildend betätigen. In diesem Falle ist also das Fehlen der Dampfdruckkurve zu erwarten.

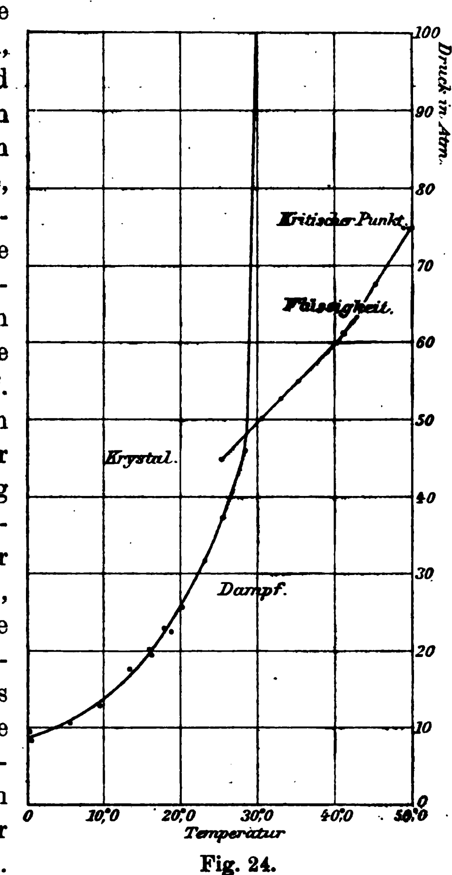


Fig. 24.

5. Weitere grundsätzliche Unterschiede zwischen den Gleichgewichten zweier isotroper Phasen und denen mit mindestens einer anisotropen.

a) *Der Verlauf der Volumenisothermen im Gebiete instabiler Zustände.*

Beim Übergange von der dampfförmigen zur flüssigen Phase würde sich das Volumen, wenn eine Spaltung des Stoffes in 2 Phasen nicht eintreten würde, auf einer Isotherme ändern, welche die Gestalt der Kurve *c a e g f b d* hat (Fig. 25). Bekanntlich fordert die Kontinuitätstheorie des flüssigen und dampfförmigen Zustandes in der Zustandsgleichung von van der Waals $(v - b)(p + v/a^2) = RT$

Digitized by Google

für einen beliebigen Druck entweder nur einen oder drei reelle Werte von v, da jene Gleichung vom dritten Grade ist. Ein reeller v-Wert für einen beliebigen Druck findet sich auf den hyperkritischen Isothermen, drei reelle v-Werte für gewisse Druckintervalle unterhalb der kritischen Isotherme. Der Teil $a\,e\,g\,f\,b$ der Isotherme muß bekanntlich so verlaufen, daß die beiden Flächenstücke $a\,e\,g$ und $g\,f\,b$ einander gleich sind. Ein Teil des Kurvenstückes $a\,e$ und ein Teil des Kurvenstückes $b\,f$ können wirklich festgelegt werden, da der Druck auf dem Dampfe etwas über den Gleichgewichtsdruck erhöht werden kann, ohne daß Kondensation eintritt, und da auf der

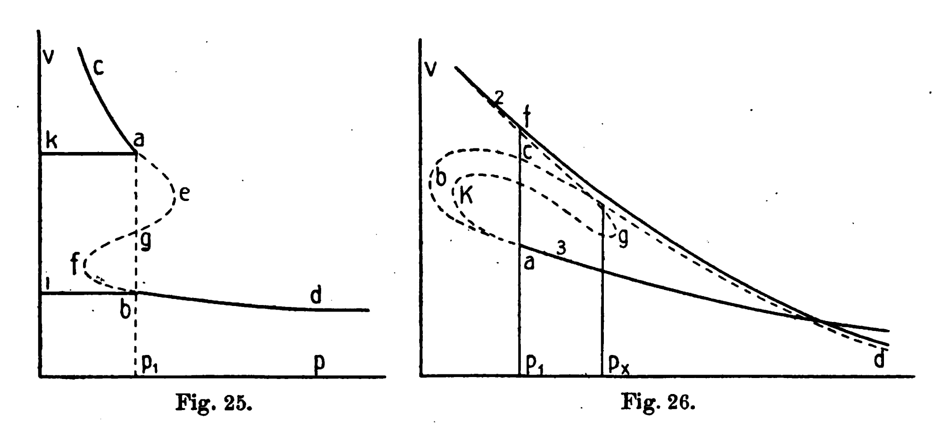


Fig. 25. Fig. 26.

Flüssigkeit der Druck unter den Dampfdruck erniedrigt werden kann, ohne daß Dampfbildung einzutreten braucht. Aber das Stück $e\,g\,f$, auf dem mit wachsendem Volumen der Druck wächst, ist unrealisierbar.

Da Flüssigkeiten erheblichen Zugkräften ausgesetzt werden können, bevor sie zerreißen, so muß der Punkt f des Isothermenstückes $g\,f\,b$ weit ins Gebiet negativer Drucke verschoben gedacht werden. J. Meyer[1] hat den Ast $b\,f$ für Wasser und Alkohol bis zu Zugkräften von etwa 30 kg/cm² und für Äther sogar bis 78 kg/cm² verfolgen können und gezeigt, daß er die Fortsetzung der Flüssigkeitsisotherme $d\,b$ bei positiven Drucken bildet.

Bei den Volumenisothermen eines Stoffes im flüssigen und kristallisierten Zustande liegen die Dinge ganz anders. Einerseits kann die Isotherme der Flüssigkeit, Kurve 2, Fig. 26, wenn nur

[1] J. Meyer, Zur Kenntnis negativer Drucke in Flüssigkeiten. *Abhandl. d. Bunsenges.* Bd. III. Nr. 1. 1911.

Digitized by Google

das spontane Kristallisationsvermögen des Stoffes gering ist, bis zu beliebig hohen Drucken verfolgt werden, andererseits aber kann der Druck auf einem Kristall nicht unter den Gleichgewichtsdruck p_1 erniedrigt werden, ohne daß hierbei der Kristall ins Schmelzen gerät. Diese Behauptung gründet sich auf die Erfahrung, daß bei Druckerniedrigung auf vollständig kristallisierten Massen die Schmelzung bei Überschreitung der Schmelzkurve genau im Momente der Überschreitung der Schmelzkurve beginnt, während andererseits bei der Drucksteigerung auf einer vollständig flüssigen Masse die Kristallisation nach Überschreitung der Schmelzkurve um hunderte und tausende von Atmosphären nicht eintritt, wenn nur das spontane Kristallisationsvermögen genügend gering ist.

Diese Tatsachen sind für die Beurteilung der Frage von Bedeutung, ob man berechtigt ist, sich einen kontinuierlichen Übergang von einer isotropen zu einer anisotropen Phase in der Art des bekannten kontinuierlichen, wenn auch nur teilweise realisierbaren Überganges vom flüssigen zum dampfförmigen Zustande auf der Isotherme *d b f g e a c* Fig. 25 vorzustellen.

Wollte man, um die Abhängigkeit des Volumens eines Kristalls und seiner Schmelze vom Druck durch eine Gleichung dritten Grades, ähnlich der von van der Waals, darzustellen, eine Schleife analog der Schleife *a e g f b* Fig. 25 konstruieren, und würde man hierbei nicht berücksichtigen, daß die Isotherme der Flüssigkeit zu unendlich hohen Drucken verläuft, so würde man durch Konstruktion der Schleife *f g k a*, Fig. 26, in der Tat zu 3 Volumen bei demselben Druck gelangen, man hätte aber beim Druck p_x noch ein viertes Volumen des Stoffes auf dem vernachlässigten Ast der Volumenisotherme, 2, der Schmelze. Für ein gewisses Druckintervall würde man bei dieser Art der Konstruktion immer zu einem vierten Volumen und einer bedenklichen Gabelung der Isotherme gelangen, und müßte daher jede Gleichung dritten Grades als zur Darstellung des Überganges vom isotropen zum anisotropen Zustande ungeeignet vermeiden. Diese Schwierigkeiten, die sich einer Zustandsgleichung dritten Grades, welche auch den anisotropen Zustand umfassen soll, entgegenstellen, könnte man nur dann vermeiden, wenn man die Konstruktion der Schleife in der Weise ausführt, wie es die Kurve *a b c d*, Fig. 26, andeutet. Die Kurve *c d* müßte sich in ihrem weiteren Verlauf asymptotisch der Isotherme der Schmelze, der Kurve 2, nähern. Dann könnten das Flächenstück *a b c* und das Flächenstück *c f* ∞, welches zwischen

Digitized by Google

der Isotherme 2 und der nach $p = \infty$ verlängerten Kurve *c d* liegt, einander gleich werden. In dieser Weise hätte man allerdings die Schwierigkeit des vierten Volumens vermieden, aber man hätte nichts gewonnen, denn der Anbringung der Schleife *a b c d* würde die Tatsache, daß man einen Kristall bei Drucken unterhalb des Schmelzdruckes p_1 nicht realisieren kann, nicht entsprechen, und keine Beobachtung weist auf die Berechtigung der Annahme der Volumen, die der Kurve *c d* entsprechen, hin.

Während man Flüssigkeiten, besonders in kleinen Mengen, suspendiert in einer anderen Flüssigkeit, dauernd überhitzen kann, wobei ihr Volumen und ihre anderen Eigenschaften durch die Werte von p und T eindeutig bestimmt sind, kann eine Überhitzung eines Kristalls in diesem Sinne nicht ausgeführt werden. Ein Kristall beginnt bei Erreichung seines Schmelzpunktes, der Gleichgewichtstemperatur mit seiner Schmelze, zu schmelzen. Wenn seine lineare, maximale Kristallisationsgeschwindigkeit groß ist, so ist auch seine Schmelzgeschwindigkeit groß, und die abschmelzende Menge entspricht der heranströmenden Wärmemenge. In diesem Fall ist der Schmelzpunkt eine nicht zu überschreitende Temperatur für die Existenz des Kristalls. Wenn dagegen die lineare, maximale Kristallisationsgeschwindigkeit klein ist, so gilt dasselbe auch für die Schmelzgeschwindigkeit, und in diesem Fall ist es bei starkem Wärmefluß möglich, daß die Temperatur des Kristalls über die des Schmelzpunktes steigt. Der Kristall verbleibt aber hierbei nicht in einem statischen Zustande wie eine überhitzte Flüssigkeit, sondern er schmilzt beständig und zwar um so schneller, je mehr seine Temperatur den Schmelzpunkt übertrifft. (Siehe auch das Kapitel Überhitzung von Kristallen). Man würde daher mit der Erfahrung in Gegensatz kommen, wollte man zwischen der Volumenisobare eines Kristalls und seiner Schmelze eine Schleife konstruieren. Wollte man aber doch eine solche Konstruktion vornehmen, so müßte man, um das Auftreten eines vierten Volumens zu vermeiden, an der Isobare des Kristalls Fig. 27 Kurve 3, die Schleife *a b c d* so konstruieren, daß der Ast *c d* bei $T = 0$ die Isobare der isotropen Phase trifft. In der Erfahrung findet man aber auch für diese Konstruktion

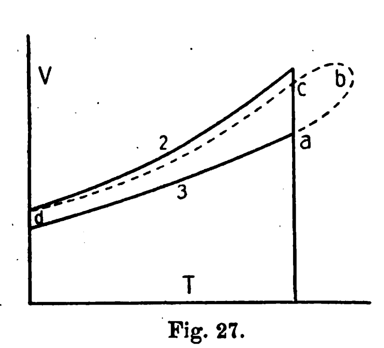


Fig. 27.

Digitized by Google

keine Stütze, denn man hat für die Volumen des Kurvenastes $d\,c$ keine Hinweise.

Der der Kondensation von Dampf in mancher Beziehung analoge Prozeß der Kristallisation ist also gerade in Hinsicht auf kontinuierlich sich ändernde Zwischenzustände, in denen der Stoff nur eine Phase erfüllt, dem Prozeß der Verdampfung nicht zu vergleichen. Der Erfahrung nach sind solche Zwischenzustände unbekannt und die Atomistik der anisotropen Zustände läßt die Möglichkeit ihres Auftretens auch nicht zu.

b) *Isotherme Kreisprozesse zwischen zwei Gleichgewichtsdrucken.*

Mit Systemen, bestehend aus Dampf und Flüssigkeit, deren Gleichgewichtskurven in einem kritischen Punkt enden, kann man sich unterhalb der kritischen Temperatur isotherme, nicht realisierbare Kreisprozesse ausgeführt denken. Diese Kreisprozesse führen zur Gleichung von Maxwell. Mit Systemen, deren Gleichgewichtskurven von Parallelen zur p-Achse zweimal geschnitten werden, weil diesen Gleichgewichtskurven der kritische Punkt fehlt, können ebenfalls isotherme Kreisprozesse vollzogen werden. Diese Kreisprozesse sind realisierbar zum Unterschiede von dem von Maxwell, und führen zu einer anderen allgemeinen Gleichung als der Kreisprozeß von Maxwell.

Zur Ausführung des Kreisprozesses von Maxwell denkt man sich das Volumen der Flüssigkeit vom Punkte b aus (Fig. 25) auf der Kurve $b\,f\,g\,e\,a$ geändert, wobei die Flüssigkeit in kontinuierlicher Weise in Dampf übergeführt worden wäre. Die hierbei gewonnene Arbeit ist gleich dem Flächenstück $b\,f\,g\,e\,a\,k\,i = \int_{v_a}^{v_b} p\,d\,v$.

Zurück kann man den Dampf in Berührung mit der Flüssigkeit auf der Geraden $b\,a$ führen und ihn so vollständig in Flüssigkeit verwandeln. Die hierbei geleistete Arbeit ist gleich dem Rechteck $a\,b\,i\,k = -\,p_1\,(v_a - v_b)$. Da beim isothermen Kreisprozeß die Summe der Arbeiten gleich Null ist, erhält man die Gleichung:

$$p_1\,(v_b - v_a) = \int_{v_a}^{v_b} p\,d\,v_2\,.$$

Mit Systemen, die bei derselben Temperatur zwei Gleichgewichtsdrucke besitzen, kann man folgenden realisierbaren Kreis-

Digitized by Google

prozeß ausführen. Fig. 28 stellt einen Schnitt bei konstanter Temperatur durch die Volumflächen der Phasen 2 und 3 dar. Man läßt das Volumen der Phase 2 sich vom Punkt a beim Gleichgewichtsdruck p_1 auf der Volumenisotherme $a\,d$ bis zum Druck des zweiten Gleichgewichtsdrucks p_2 ändern. Wenn die spontane Umwandlungsfähigkeit der Phase 2 in die Phase 3 verschwindend klein ist, so ist dieser Prozeß realisierbar. Die Arbeit ist

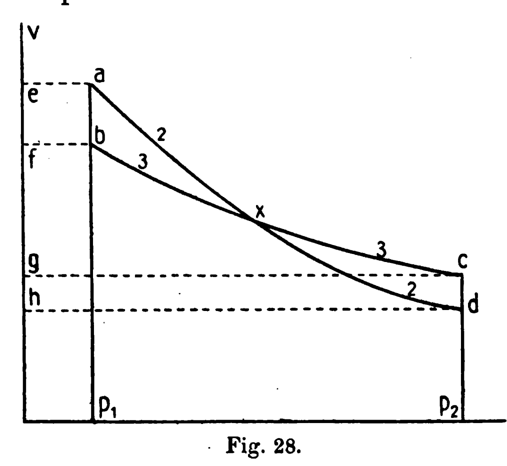


Fig. 28.

gleich dem Flächenstück $adhe = \int\limits_{v_{2p_1}}^{v_{2p_2}} p\,dv_2$. Nun bringt man die Phase 2 mit einer verschwindenden Menge der Phase 3 in Berührung, wodurch die Umwandlung von 2 in 3 eintritt, und beim Gleichgewichtsdruck durch Volumenvergrößerung bis zum Punkte c vollständig gemacht wird. Bezeichnet man die hierbei eintretende Volumenänderung mit $(v_2 - v_3)_{p_2}$, so ist die Arbeit gleich $-p_2(v_2 - v_3)_{p_2}$. Läßt man ferner auf der Phase 3 den Druck von p_2 bis p_1 sinken, so ändert sich das Volumen auf der Kurve $c\,b$ und die Arbeit ist gleich dem Flächenstück $c\,b\,f\,g = -\int\limits_{v_{3p_1}}^{v_{3p_2}} p \cdot d\,v_3$. Schließlich vergrößert man beim Gleichgewichtsdruck p_1 das Volumen der Phase 3 von b bis a, wobei die Umwandlung von 3 in 2 vor sich geht, und die Arbeit $-p_1 \cdot (v_2 - v_3)_{p_1}$ beträgt.

Da beim isothermen Kreisprozeß die Summe der Arbeiten gleich Null ist, so gilt:

$$\int\limits_{v_{2p_1}}^{v_{1p_2}} p\,dv_2 = \int\limits_{v_{3p_1}}^{v_{3p_2}} p\,dv_3 + p_1 \cdot (v_2 - v_3)_{p_1} + p_2 \cdot (v_3 - v_2)_{p_2} \,. \qquad (1)$$

Es gilt also für die Flächenstücke, welche die Arbeiten bei diesem Kreisprozeß darstellen, die Beziehung, Fig. 28,

$$a\,d\,h\,e = b\,c\,g\,f + a\,b\,f\,e + c\,d\,h\,g\,,$$

Digitized by Google

oder, wenn man die Flächenstücke auf der rechten Seite der Gleichung zusammenfaßt, die Beziehung

$$a\,d\,h\,e = a\,b\,c\,d\,h\,e\,.$$

Da ferner sich aus Fig. 28 ergibt

$$a\,d\,h\,e = a\,b\,x\,d\,h\,e + a\,b\,x$$

und

$$a\,b\,c\,d\,h\,e = a\,b\,x\,d\,h\,e + c\,d\,x\,,$$

so gilt auch

$$a\,b\,x = c\,d\,x$$

oder

$$\int_{p_1}^{p_x} v_2\,dp - \int_{p_1}^{p_x} v_3\,dp = \int_{p_x}^{p_2} v_2\,dp - \int_{p_x}^{p_2} v_3\,dp\,.$$

Wenn $a\,b\,x = c\,d\,x$ ist, so sind auch folgende Flächenstücke einander gleich:

$$a\,x\,d\,p_2\,p_1 = b\,x\,c\,p_2\,p_1$$

oder

$$\int_{p_1}^{p_2} v_2\,dp = \int_{p_1}^{p_2} v_3\,dp \quad \text{oder} \quad \int_{p_1}^{p_2} (v_2 - v_3)\,dp = 0\,.$$

Bei einem isothermen Kreisprozeß ist nicht nur die Summe der Arbeiten gleich Null, sondern auch die Summe der vom System aufgenommenen und abgegebenen Wärmen ist gleich Null. Es gilt daher die Beziehung:

$$-Q_{2p_2p_1} + Q_{3p_2p_1} + R_{p_1} - R_{p_2} = 0\,, \qquad (2)$$

wo $Q_{2p_2p_1}$ und $Q_{3p_2p_1}$ die Kompressionswärmen der Phasen 2 und 3 zwischen den Drucken p_1 und p_2, R_{p_1} und R_{p_2} die gesamten Umwandlungswärmen bei den Gleichgewichtsdrucken p_1 und p_2 bedeuten.

Da nach Gleichung (1) die Differenz der Kompressionsarbeiten gleich der Summe der äußeren Umwandlungsarbeiten ist, so gilt diese Beziehung auch für die im Wärmemaß gemessenen Arbeitsgrößen, es ist also:

$$-Q_{2p_2p_1} + Q_{3p_2p_1} = p_1 \cdot (v_2 - v_3)_{p_1} + p_2 \cdot (v_3 - v_2)_{p_2}\,.$$

Kombiniert man diese Gleichung mit Gleichung (2), so erhält man

$$p_1(v_2 - v_3)_{p_1} + R_{p_1} = p_2\,(v_2 - v_3)_{p_2} + R_{p_2}\,.$$

Man könnte also, wenn R_{p_1} und die Zustandsgleichungen bekannt sind, den Wert von R_{p_2} angeben.

Digitized by Google

Von prinzipieller Bedeutung ist, daß für Gleichgewichte, an denen sich mindestens eine anisotrope Phase beteiligt, eine Beziehung bestehen kann, welche sich von der Maxwellschen Gleichung für isotherme Kreisprozesse an Gleichgewichtssystemen mit zwei isotropen Phasen wesentlich unterscheidet.

6. Das thermodynamische Potential.

Bisher haben wir uns für unsere Zwecke nur der elementaren Hilfsmittel der Thermodynamik bedient. Die mit ihnen erreichten Resultate können aber auch auf anderen Wegen abgeleitet werden, und zu einigen weiteren gelangt man besonders bequem mit Hilfe des thermodynamischen Potentials. Da die Kenntnis dieser Methode wenig verbreitet ist, so wird es manchem Leser nicht unwillkommen sein, ihre Anwendung kennen zu lernen. Diese Methode ist von J. W. Gibbs geschaffen, doch hat er selbst sie nicht auf die uns interessierenden Fragen angewandt. Eine ausführliche Darstellung ihrer Anwendungen auf die Probleme der Einstoffsysteme findet man in zwei Aufsätzen des Verfassers: Zur Thermodynamik der Gleichgewichte in Einstoffsystemen.[1]

a) *Die Wärme, Energie und Arbeit.*

Der Masseneinheit eines Stoffes wird zu einer Temperaturerhöhung um dT die Wärmemenge dQ zugeführt, diese wird verbraucht zur Erhöhung des Energieinhaltes um dE und zur Leistung äußerer Arbeit $dA = p\,dv$. Also ist:

$$dQ = dE + dA = dE + p\,dv\,. \tag{1}$$

Die Größen E und A unterscheiden sich voneinander bezüglich ihrer Abhängigkeit von den bei der Erwärmung sich ändernden Größen p, v und T wesentlich. E ist nur von Anfangs- und Endzuständen des Körpers abhängig, oder es existieren ganz bestimmte Funktionen $E = f(p\,T)$ oder $E = \varphi(v\,T)$, denen bestimmte Flächen über der $p\,T$-Ebene oder der $v\,T$-Ebene entsprechen; dementsprechend bezeichnet man dE als vollständiges Differential.

E verhält sich bezüglich seiner Abhängigkeit von p und T ähnlich dem Volumen, das ebenfalls durch die Anfangswerte von p und T und ihre Endwerte eindeutig bestimmt ist, und nicht vom

[1] *Ann. d. Phys.* **36**, 1027 (1911) u. **40**, 297 (1913).

Digitized by Google

Wege abhängt, auf dem der Endwert erreicht wird. Ganz anders verhält sich die Arbeit. Gibt die Kurve in Fig. 29 die Abhängigkeit von p und v bei unveränderlicher Temperatur an, so ist die bei der Volumenvergrößerung von v_1 bis v_2 geleistete Arbeit gleich dem Flächenstücke $v_1\,p_1\,p_2\,v_2$ und gleich $A = \int_{v_1}^{v_2} p\,d\,v$. Ändert sich die durch die Punkte p_1 und p_2 gehende Kurve, so ändert sich damit auch der Inhalt jener Fläche. A ist also abhängig vom Wege, auf dem sich p und v während der Erwärmung ändern. Daher gibt es für die Masseneinheit eines Stoffes nicht eine bestimmte Arbeitsfläche, da $A = f(p\,T)$ oder $A = \varphi(v\,T)$ nur dann einen bestimmten Wert haben, wenn die Änderung von v mit p während der Erwärmung bestimmt ist. Da diese Änderung willkürlich beeinflußt werden kann, beispielsweise während der Erwärmung p oder v unveränderlich erhalten werden können, so gibt es für die Masseneinheit desselben Stoffes unübersehbar viele Arbeitsflächen. Da der Wert der Arbeit nur dann ein bestimmter ist, wenn der Weg, auf dem p und v sich während der Erwärmung ändern, bekannt ist, so gilt dasselbe auch für die zugeführte Wärmemenge Q, oder dQ ist kein vollständiges Differential.

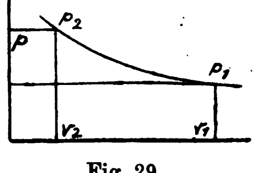


Fig 29.

Nun lehrt die Mathematik, daß es für solche Funktionen wie Q einen Faktor geben kann, durch den ihre sonst unbestimmten Differentiale vollständige werden, durch den diese sonst vieldeutigen Funktionen eindeutig werden. Der zweite Hauptsatz bestimmt diesen integrierenden Faktor zu $1/T$. Obwohl $\int_{T_1}^{T_2} dQ$ einen ganz unbestimmten Wert hat, hat $\int_{T_1}^{T_2} dQ/T$ einen ganz bestimmten Wert, und den Werten dieser Summe entspricht daher eine ganz bestimmte Fläche über der $v\,T$-Ebene. Wenn das der Fall ist, so muß bei einem **Kreisprozeß**, dem die Masseneinheit eines beliebigen Stoffes unterworfen wird, der Anfangswert gleich sein dem Endwert Q_2/T_2, da bei diesem Kreisprozeß die Anfangs- und Endwerte einander gleich sind, was für eindeutige Funktionen zutrifft. Es ist also zu beweisen, daß allgemein:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0. \tag{2}$$

Digitized by Google

Diesen Beweis hat R. Clausius mit Hilfe des Kreisprozesses von Carnot in folgender Weise geführt.

Bei isothermer Ausdehnung bei T_1 wird aufgenommen die Wärme Q_1, die Arbeit $ABGE$ (Fig. 30) geleistet und der Energieinhalt des Stoffes ändert sich von E_1 auf E_2. Nach der Gleichung (1) ist

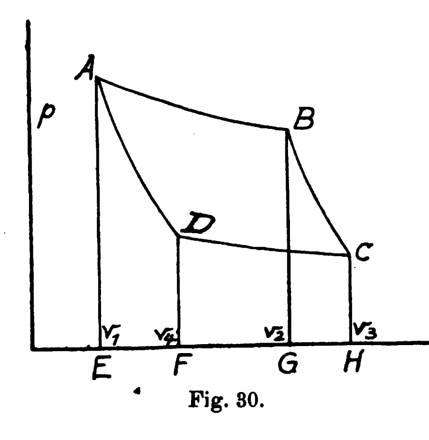


Fig. 30.

$$Q_1 = a \times ABGE + E_2 - E_1 .$$

Bei der adiabatischen Ausdehnung des Stoffes, wobei die Temperatur von T_1 auf T_2 sinkt, wird keine Wärme aufgenommen oder abgegeben, nur der Energieinhalt ändert sich und Arbeit wird geleistet:

$$Q = 0 = a \times BCHG + E_3 - E_2 .$$

Nun folgt eine isotherme Volumenverkleinerung bei T_2; für diese gilt:

$$Q_2 = a \cdot DCHF + E_3 - E_4 .$$

Schließlich wird adiabatisch komprimiert, wobei das Anfangsvolumen sich wieder herstellt:

$$Q = 0 = a \cdot ADFE + E_4 - E_1 .$$

Durch Ausprobieren wird es sich immer so einrichten lassen, daß der Kreisprozeß sich schließt. a ist der Faktor, der die Arbeit, gemessen in einem Arbeitsmaß, auf ein kalorisches reduziert. Addiert man die ersten beiden Gleichungen und zieht von ihnen die beiden letzten ab, so folgt:

$$Q_1 - Q_2 = a \cdot ABCD .$$

Das Verhältnis der in Arbeit verwandelten Wärme $Q_1 - Q_2$ zu der beim ersten isothermen Prozeß vom Stoff abgegebenen Q_1 nennt man den Wirkungsgrad des Kreisprozesses. Nach Carnot muß dieser Wirkungsgrad von der Natur des Stoffes, an dem der Kreisprozeß vollzogen wird, unabhängig sein, weil man sonst mittels zweier Maschinen, welche mit zwei verschiedenen Körpern arbeitend, in entgegengesetzter Richtung Kreisprozesse zwischen gleichen Temperaturen bei gleicher Wärmeaufnahme und -abgabe vollziehen, Arbeit ohne Wärmeübergang von höherer zu tieferer Temperatur gewinnen könnte.

Digitized by Google

Der Wirkungsgrad für ein ideales Gas kann angegeben werden, und da dieser Wirkungsgrad von der Natur des Stoffes unabhängig ist, so gilt er allgemein.

Für die adiabatischen Kurven eines idealen Gases gilt $Tv^{k-1} = \text{const.}$, also für die Adiabate $AD: T_1 v_1^{k-1} = T_2 v_4^{k-1}$ und für die Adiabate $BC: T_1 v_2^{k-1} = T_2 v_3^{k-1}$. Durch Division dieser beiden Gleichungen folgt:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4} .$$

Bei einem idealen Gase ist die bei isothermer Volumenänderung entstehende Arbeit gleich der aufgenommenen oder abgegebenen Arbeit, also:

$$Q_1 = a R T_1 \ln \frac{v_2}{v_1} \quad \text{und} \quad Q_2 = a R T_2 \ln \frac{v_3}{v_4} = a R T_2 \ln \frac{v_2}{v_1} .$$

Setzt man diese Werte in den Wirkungswert des Kreisprozesses ein, so ergibt sich:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \cdot \frac{\ln \frac{v_2}{v_1}}{\ln \frac{v_2}{v_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

oder

$$\underline{\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}} \quad \text{oder} \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 .$$

Für ideale Gase ist damit bewiesen, daß $1/T$ der integrierende Faktor von dQ ist und da $(Q_1 - Q_2)/Q_1$ von der Natur der Stoffe unabhängig ist, so gelten die letzten Gleichungen allgemein. Es gibt also eine bestimmte Funktion, die Entropie η, deren vollständiges Differential ist:

$$d\eta = \frac{dQ}{T} . \tag{3}$$

Den Carnotschen Kreisprozeß kann man in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen lassen. Vergrößert sich das Volumen des idealen Gases isotherm bei der höheren Temperatur T_1, so leistet das Gas beim Kreisprozeß Arbeit, während Q_1 von T_1 auf T_2 und Q_2 von T_2 auf T_1 übergeht. Beim Kreisprozeß in umgekehrter Richtung werden die Wege auf der pv-Ebene in umgekehrter Richtung durchlaufen, aber am Gase wird Arbeit geleistet und Q_2 wird bei T_2 von Gasen aufgenommen und Q_1 bei T_1 abgegeben. Im ersten Fall entsteht Arbeit aus Wärme, während $Q_1 - Q_2$ von höherer auf tiefere Temperatur sinkt, im zweiten Falle wird durch

Digitized by Google

die geleistete Arbeit $Q_1 - Q_2$ von tieferer auf höhere Temperatur gehoben. Clausius hat diese Erkenntnis dahin definiert: Wärme kann nicht „von selbst" von einem kälteren auf einen wärmeren Körper übergehen. Auf Grundlage dieses Satzes hat er ferner bewiesen, daß der Wirkungsgrad $(Q_1 - Q_2)/Q_1$ von der Natur des Stoffes unabhängig ist. Carnot hat diesen Beweis in der Weise geführt, daß er annahm, ein perpetuum mobile ist unmöglich. Dann aber muß der Wirkungsgrad von der Natur der Stoffe unabhängig sein, denn wenn dies nicht der Fall wäre, so ließe sich durch Benutzung zweier verschiedener Stoffe ein Perpetuum mobile konstruieren.

Jeder beliebige Kreisprozeß, dessen Bahn auf der $v\,p$-Ebene eine in sich geschlossene Kurve darstellt, läßt sich in viele Carnotsche Kreisprozesse zerlegen. Die Summe der Entropien dieser Teilprozesse muß, wenn es sich um einen Kreisprozeß handelt, gleich Null sein, also:

$$\int_{vp}^{vp} \frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{oder} \quad \int_{v_0 p_0}^{vp} \frac{dQ}{T} = \eta_{vp} - \eta_{v_0 p_0} .$$

Es gibt also über der $v\,p$-Ebene für einen bestimmten Stoff eine ganz bestimmte Entropiefläche.

a) *Die Transformation der Gleichungen der beiden Hauptsätze.*

Verbindet man die beiden Gleichungen (1) und (3), welche die beiden Hauptsätze wiedergeben, so ergibt sich:

$$dE = T d\eta - p\,dv\,, \tag{4}$$

die Differentialgleichung der Energiefläche mit den Variabeln η und v. Diese Fläche ist der Ausgang der Betrachtungen von J. W. Gibbs.[1]

Die Energiefläche über der η, v-Ebene muß mit wachsendem η bei unveränderlichem v zu größeren E-Werten steigen und bei unveränderlichem η mit wachsendem v zu kleineren E-Werten fallen, und außerdem in beiden Schnitten konvex zur η, v-Ebene gekrümmt sein.

Denn aus Gleichung (4) ergibt sich:

[1] *Scientific papers.* London 1906. S. 2.

Digitized by Google

$$\left(\frac{dE}{d\eta}\right)_v = T \qquad \left(\frac{d^2E}{d\eta^2}\right)_v = \frac{T}{C_v}{}^{1}, \tag{5 a u. b}$$

$$\left(\frac{dE}{dv}\right)_\eta = -p \qquad \left(\frac{d^2E}{dv^2}\right)_\eta = -\left(\frac{dp}{dv}\right)_\eta. \tag{6 a u. b}$$

In Fig. 31 sind an einem Punkte der Fläche $E = f(\eta, v)$ zwei Tangenten in zwei Paralellebenen zur η, v-Ebene und zur E, v-Ebene gelegt. Die Tangente in der Paralellebene zur E, η-Ebene bildet mit einer Paralellen zur η-Achse den Winkel α, so daß $\operatorname{tg}\alpha = T$, und die Tangente in der Paralellebene zur E, v-Ebene bildet mit einer Paralellen zur v-Achse den Winkel β, mithin $\operatorname{tg}\beta = -p$. In beiden Schnitten ist die E-Fläche konvex zur η, v-Ebene gekrümmt.

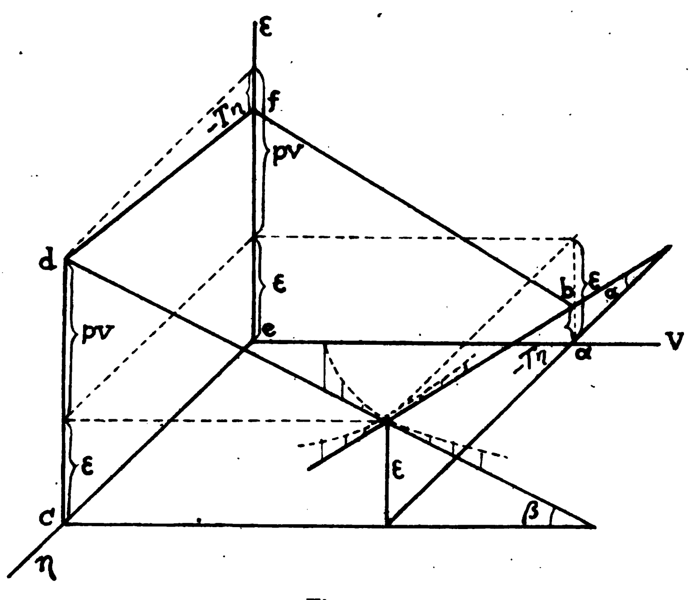


Fig. 31.

Der Abschnitt $a\,b$ der ersten Tangente ist gleich $E - T\eta$, der Abschnitt $c\,d$ der zweiten ist $E + p\,v$, und der Abschnitt der Tangentialebene auf der E-Achse $e\,f$ ist gleich $E - T\eta + p\,v$. Zu einem Punkt der E-Fläche gehören je drei solcher Abschnitte und jene beiden Tangenten, welche die Werte von T und $-p$ für diesen Punkt angeben. Für diese Abschnitte hat Gibbs folgende Bezeichnungen eingeführt.

[1] Da $\left(\frac{dE}{d\eta}\right)_v = \left(\frac{dT}{d\eta}\right)_v$ und $\left(\frac{dT}{d\eta}\right)_v = T\left(\frac{dT}{dQ}\right) = \frac{T}{c_v}$, so folgt aus diesen Gleichungen (5 b).

Digitized by Google

	unabhängige Variable
$E - T\eta = \psi$	v und T
$E - T\eta + pv = \zeta$	p und T
$E + pv = \chi$	v und p.

Der Beobachtung am leichtesten zugänglich sind die beiden Variabeln p und T, während die beiden unabhängigen Variabeln der E-Fläche, η und v, viel schwieriger zu ermitteln sind. Daher ist es erwünscht, die E-Fläche auf die Variabeln p und T oder v und T zu transformieren. Das kann in folgender Weise ausgeführt werden.

Gegeben ist $dE = T\,d\eta - p\,dv$, und es soll die dieser Fläche entsprechende Funktion von T und v, also $f(T, v)$, gefunden werden. Bei dieser Transformation handelt es sich nur um eine Verschiebung der sonst unverändert bleibenden Schnitte durch die E-Fläche senkrecht zu ihrer v-Achse. Es soll also $dE = T\,d\eta - p\,dv$ übergehen in eine Gleichung $d\,f(T, v) = (\quad)\,dT - p\,dv$, deren Wert in den Klammern noch zu bestimmen ist.

Wenn $d\,f(T, v)$ ein vollständiges Differential, und beide Gleichungen erfüllt sein sollen, so ist durch diese Vorschriften das unbekannte Glied zu $-\eta\,dT$ bestimmt; denn nur dieser Wert macht $d\,f(T, v)$ bei Verbindung beider Gleichungen zu einem vollständigen Differential. Dann ergibt sich:

$$d\,f(T, v) = dE - (T\,d\eta + \eta\,dT) = dE - d(T\eta)\,.$$

Diese Differentialgleichung entspricht der Integralgleichung:

$$f(T, v) = E - T\eta = \psi\,.$$

Transformiert man die E-Fläche in eine ihr entsprechende Fläche über der p, T-Ebene, so erhält man:

$$d\,f_2(T, p) = d\,E - d\,(\eta\,T) + d\,(p\,v)$$

oder die integrierte Form:

$$f_1(T, p) = E - \eta\,T + p\,v = \zeta\,.$$

Schließlich führt die Transformation der E-Fläche in eine Fläche über der p, v-Ebene zur Funktion:

$$E + p\,v = \chi\,.$$

Diese drei Transformationen führen zu besonders einfachen und übersichtlichen Resultaten, was von den sieben noch möglichen nicht gesagt werden kann. Man nennt daher jene drei Funktionen

Digitized by Google

die charakteristischen. Ihnen kommt, wie wir sahen, eine besondere geometrische Bedeutung zu.

Für unsere Zwecke werden wir der ζ-Funktion den Vorzug geben, da bei ihrer Anwendung auch die geometrische Veranschaulichung am deutlichsten ist. Doch können alle Resultate, die mit Hilfe der ζ-Funktion abgeleitet werden können, auch mit Hilfe der ψ- oder E-Funktion erhalten werden.

b) *Das thermodynamische Potential.*

Findet in einem Einstoffsystem ein Massenumsatz (Verdampfung, Schmelzen usw.) statt, so ändert sich auch seine Energie. Diese Energieänderung wird gemessen durch das Produkt aus dem Betrage des Massenumsatzes $d\,m$ mit einer Funktion μ, dem thermodynamischen Potential.

In einem mechanischen System ist die Arbeit, welche durch eine Massenverschiebung hervorgebracht wird, gleich der betreffenden Masse mal der Differenz ihrer Potentiale vor und nach der Verschiebung. Um den Betrag dieser Arbeit ändert sich die potentielle Energie des Systems. In Analogie mit mechanischen Systemen hat man die Funktion, mit der die umgesetzte Masse zu multiplizieren ist, um die entsprechende Energieänderung zu erhalten, das thermodynamische Potential genannt.

Für den Fall, daß ein Einstoffsystem heterogen wird, ist also der Gleichung (4) noch das Glied $\mu\,d\,m$ zuzusetzen.

$$dE = T\,d\,\eta - p\,d\,v + \mu\,d\,m \tag{7}$$

Hieraus folgt, daß $\mu = \left(\frac{d\,E}{d\,m}\right)_{\eta,\,v}$ ist. Wählt man zu unabhängigen Variabeln T und p, so nimmt der Wert von μ eine andere Form an, da er dann durch die ζ-Funktion auszudrücken ist. Aus $\zeta = E - T\,\eta + p\,v$ ergibt sich durch Differentiation

$$d\,\zeta = d\,E - T\,d\,\eta - \eta\,d\,T + p\,d\,v + v\,d\,p\,.$$

Verbindet man diese Gleichung mit der Gleichung (7), so folgt:

$$d\,\zeta = -\,\eta\,d\,T + v\,d\,p + \mu\,d\,m\,.$$

Woraus für μ folgt:

$$\mu = \left(\frac{d\,\zeta}{d\,m}\right)_{T,\,p}. \tag{8}$$

Die Bedingungen des Zweiphasengleichgewichtes sind, daß die

Digitized by Google

Werte von p und T in beiden Phasen dieselben sind, und daß für ihre Potentiale dasselbe zutrifft, daß also:

$$\mu_1 = \mu_2 \quad \text{oder} \quad \left(\frac{d\,\zeta_1}{dm}\right)_{T,p} = \left(\frac{d\,\zeta_2}{dm}\right)_{T,p}. \tag{9}$$

Die Differentialquotienten $(d\,\zeta/d\,m)_{T,p}$ sind die auf die Masseneinheit bezogenen ζ-Werte der beiden Phasen, und versteht man unter den ζ-Werten immer diese spezifischen Werte, so kann man als Gleichgewichtsbedingung auch schreiben:

$$\zeta_1 = \zeta_2. \tag{10}$$

Schneiden sich die ζ-Flächen zweier Phasen, so geben die p- und T-Werte der Projektion dieser räumlichen Schnittkurve auf die pT-Ebene den Verlauf der Gleichgewichtskurve jener beiden Phasen an. Dem Stabilitätswechsel der beiden Phasen beim Überschreiten der Gleichgewichtskurve entspricht eine Änderung der Größenbeziehung der beiden ζ-Werte. In demselben Zustandspunkte hat die instabilere Phase den größeren ζ-Wert.

Weil die Mengen der beiden Phasen das Gleichgewicht im Einstoffsystem nicht beeinflussen, sind für die ζ-Funktion die Gleichgewichtsbedingungen besonders einfach. Für Zweistoffsysteme, für die eine dritte unabhängige Variable hinzukommt, werden diese Bedingungen komplizierter, und dasselbe gilt für die Gleichgewichtsbedingungen im Einstoffsysteme, wenn dieselben durch die Funktionen ψ oder E dargestellt werden, denn auf die unabhängigen Variabeln von ψ, T und v, und von E, η und v ist der Massenumsatz von Einfluß.

c) *Die Form der ζ-Flächen.*

Differenziert man die Gleichung:

$$\zeta = E - T\eta + pv$$

und verbindet die erhaltene Gleichung mit der Gleichung (4), so ergibt sich:

$$d\,\zeta = -\eta\, d\,T + v\, d\,p\,.$$

Aus ihr folgen Ausdrücke für die Richtung und Krümmung der ζ-Isothermen und ζ-Isobaren:

$$\left(\frac{d\,\zeta}{d\,p}\right)_T = v \tag{11}$$

$$\left(\frac{d^2\,\zeta}{d\,p^2}\right)_T = \left(\frac{d\,v}{d\,p}\right)_T \tag{12}$$


Digitized by Google

$$\left(\frac{d\zeta}{dT}\right)_p = -\eta \qquad (13) \qquad \left(\frac{d^2\zeta}{dT^2}\right)_p = -\frac{c_p}{T}\,[1] \qquad (14)$$

Die ζ-Isothermen steigen aber mit wachsendem Druck, da v für alle Phasen positiv ist, und krümmen sich konkav zur p-Achse, da $(dv/dp)_T$ in realisierbaren Zuständen immer negativ ist.

Die ζ-Isobaren fallen mit steigender Temperatur und krümmen sich konkav zur T-Achse.

Die Gleichung von Clausius-Clapeyron, die wir S. 9 auf Grund eines umkehrbaren Kreisprozesses ableiteten, folgt jetzt in sehr einfacher Weise. Schneiden sich die ζ-Flächen zweier Phasen 1 und 2, so sind auf der Schnittkurve die Werte ζ_1 und ζ_2 einander gleich, und dasselbe gilt für ihre Änderungen mit p und T, da also:

$$d\zeta_1 = -\eta_1\, dT + v_1\, dp$$

$$d\zeta_2 = -\eta_2\, dT + v_2\, dp\,,$$

so folgt:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{v_1 - v_2}{(\eta_1 - \eta_2)} = \frac{\Delta v\, T}{R_p}\,,$$

wenn $v_1 - v_2 = \Delta v$ und $(\eta_1 - \eta_2) = R_p/T$ gesetzt wird.

Für die Lage der drei Gleichgewichtskurven in Tripelpunkten gilt die Regel, daß die Verlängerung jeder Gleichgewichtskurve über den Tripelpunkt hinaus, die sich auf instabile Gleichgewichte bezieht, zwischen die beiden anderen Gleichgewichtskurven fällt. Die drei ζ-Flächen der drei Phasen, die im Tripelpunkt miteinander im Gleichgewicht sind, schneiden sich in drei Raumkurven, die sich in einem Punkte schneiden. Die Verlängerung jeder dieser Raumkurven über ihren gemeinsamen Schnittpunkt hinaus verläuft in einem Raum zwischen zwei Zylinderflächen, welche durch Bewegung einer Senkrechten zur pT-Ebene längs einer Raumkurve entstehen. Daher muß für die

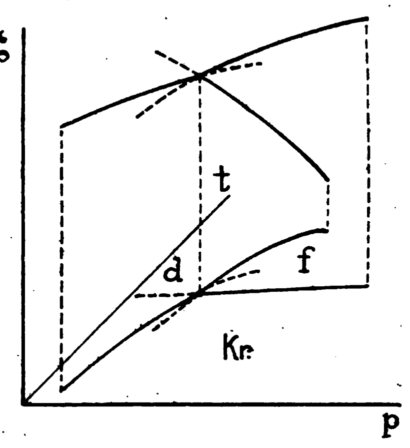


Fig. 32.

[1] $\left(\frac{d\eta}{dT}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{dQ}{dT}\right) = \frac{c_p}{T}\,.$

Projektionen der drei Raumkurven auf die $p\,T$-Ebene der Satz gelten, daß die Verlängerung einer Gleichgewichtskurve in ihr instabiles Gebiet zwischen die beiden anderen Gleichgewichtskurven fällt. (Fig. 32.)

d) *Bedingungen für das Auftreten zweier Gleichgewichtsdrucke bei derselben Temperatur.*

Wenn die ζ-Isothermen zweier Phasen 2 und 3, von denen mindestens eine anisotrop ist, sich zweimal schneiden, so ist jeder der Drucke, bei dem die ζ_2- und ζ_3-Werte einander gleich sind, ein Gleichgewichtsdruck. Existieren bei derselben Temperatur zwei Gleichgewichtsdrucke, so muß die Gleichgewichtskurve ein Maximum haben.

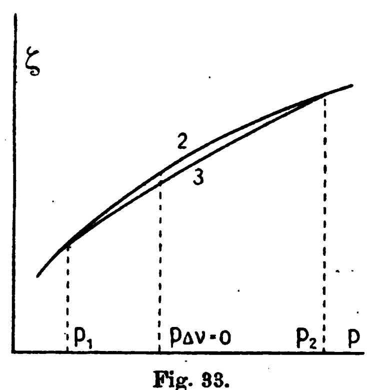


Fig. 33.

Bei der Beurteilung der Frage nach dem Verlauf der beiden ζ-Isothermen haben wir zwei Fälle zu unterscheiden. Es können beim Tripelpunkt, in dem der Kristall mit seinem Dampf und seiner Schmelze im Gleichgewicht ist, die beiden Beziehungen $v_2 \gtreqless v_3$ gelten.

1. Wenn $v_2 > v_3$ ist, so muß dafür, daß sich die beiden ζ-Kurven außer beim Druck p_1 nochmals bei einem höheren Druck p_2 (Fig. 33) schneiden, die Vorbedingung

$$\frac{d_T^2 \zeta_2}{d p^2} > \frac{d_T^2 \zeta_3}{d p^2} \quad \text{oder} \quad \frac{d_T v_2}{d p} > \frac{d_T v_3}{d p}$$

erfüllt sein; denn wenn diese Bedingung nicht erfüllt wäre, dann würden die beiden ζ-Isothermen, die beim Gleichgewichtsdruck p_1 um den Winkel $v_2 - v_3$ divergieren, bei steigendem Druck immer stärker divergieren, da dann die ζ_3-Isotherme sich stärker zur p-Achse krümmen würde als die ζ_2-Isotherme; wenn aber jene Vorbedingung erfüllt ist, so wird mit wachsendem Druck die Divergenz der beiden ζ-Isothermen, die Differenz:

$$\frac{d\zeta_2}{d p} - \frac{d\zeta_3}{d p} = v_2 - v_3$$

abnehmen, und ein zweiter Gleichgewichtsdruck möglich werden.

Digitized by Google

Nun nähern sich aber mit steigendem Druck die Kompressibilitäten eines Kristalls und seiner Schmelze dem Nullwert, mit wachsendem Druck wird also die Krümmung der beiden ζ-Isothermen abnehmen, und dieselben werden mit wachsendem Druck immer geradliniger werden. Damit die beiden ζ-Isothermen nicht zu unendlich hohen Drucken hin divergieren, muß also noch die Bedingung erfüllt sein, daß die Differenz:

$$\frac{d\zeta_2}{dp} - \frac{d\zeta_3}{dp} = v_2 - v_3$$

bei einem endlichen Druck durch den Nullwert geht. Die Erfüllung dieser Bedingung ist aber auch hinreichend dafür, daß sich die beiden ζ-Isothermen nochmals bei einem Druck p_2 (Fig. 33) schneiden, daß bei Drucken, die größer sind als p_2, die anisotrope Phase instabiler wird als die isotrope.

Würden sich die beiden ζ-Isothermen eines Kristalls und seiner Schmelze erst beim Druck $p = \infty$ schneiden, dann würde die Schmelzkurve sich asymptotisch einer maximalen Schmelztemperatur beim Drucke $p = \infty$ nähern. Diese Grenzform der Schmelzkurve würde ebenfalls kontinuierliche Übergänge von anisotropen zu isotropen Zuständen nicht zulassen. Sie würde einen Grenzfall der Schmelzkurve mit einer maximalen Schmelztemperatur darstellen, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die maximale Schmelztemperatur bei unendlich hohem Druck liegt.

Für die Existenz von zwei Schmelzdrucken bei derselben Temperatur und damit auch für das Auftreten eines Maximums auf der Schmelzkurve müssen also zwei Bedingungen erfüllt sein: Die Vorbedingung, daß die Kompressibilität des Kristalls kleiner ist als die seiner Schmelze, und die Hauptbedingung, daß die Volumendifferenz der Schmelze und des Kristalls bei einem endlichen Wert von p durch den Nullwert geht.

Die Vorbedingung ist, soweit die Erfahrung reicht, bei allen Stoffen erfüllt. Von der Hauptbedingung kann man aber zur Zeit nur sagen, daß sie, der Extrapolation nach zu urteilen, erfüllt zu sein scheint.

2. Wenn $v_3 > v_2$ ist, und auch in diesem Fall die Bedingung:

$$\frac{d_T v_2}{dp} > \frac{d_T v_3}{dp}$$

erfüllt ist, so werden, nachdem bei steigendem Druck die ζ-Iso-

Digitized by Google

therme des Kristalls 3 und seiner Schmelze 2 die ζ-Isotherme des Dampfes 1 geschnitten haben (Fig. 34), sich die ζ-Isothermen 2 und 3 nur einmal schneiden, denn dann wird bei Drucken über dem des Schnittpunktes p_1 die ζ_2-Kurve sich stärker zur p-Achse krümmen als die ζ_3-Kurve, wodurch ein zweites Sichschneiden der ξ_2- und ζ_3-Isothermen unmöglich wird.

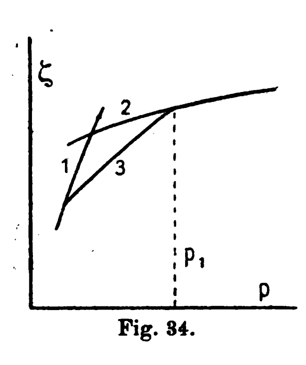


Fig. 34.

Im Kap. 5b, S. 43, kamen wir zu einer Bestimmung des zweiten Gleichgewichtsdruckes p_2 auf Grund eines isothermen Kreisprozesses. Die von den Volumenisothermen der beiden Phasen eingeschlossenen Flächenstücke abx und cdx mußten einander gleich sein. Zu demselben Resultat gelangen wir auch mit Hilfe der ζ-Funktion.

Es gelten die Gleichungen:

$$\zeta_{2p_2} = \zeta_{2p_1} + \int_{p_1}^{p_2} \frac{d_T \zeta_2}{dp} dp$$

$$\zeta_{3p_2} = \zeta_{3p_1} + \int_{p_1}^{p_2} \frac{d_T \zeta_3}{dp} dp$$

und da $\zeta_{2p_2} = \zeta_{3p_2}$ und $\zeta_{2p_1} = \zeta_{2p_1}$ ist, so ist auch

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{d_T \zeta_2}{dp} dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{d_T \zeta_3}{dp} dp \quad \text{oder} \quad \int_{p_1}^{p_2} (v_2 - v_3) dp = 0 \, .$$

e) *Bedingungen für das Auftreten zweier Gleichgewichtstemperaturen bei demselben Druck.*

Wenn bei einem bestimmten Druck die Phase 3 innerhalb des Temperaturintervalls $T_1 - T_2$ stabiler ist als die Phase 3 und an den Grenzen dieses Temperaturintervalles ein Stabilitätswechsel eintritt, so wird die Lage der beiden ζ-Isobaren die in der Fig. 35 sein. Dann wird bei T_1 die Beziehung $\left(\frac{d\zeta_2}{dT}\right)_p > \left(\frac{d\zeta_3}{dT}\right)_p$ oder $-\eta_2 > -\eta_3$ gelten, es wird also bei der Umwandlung der Phase 3 in die Phase 2 Wärme aufgenommen. Bei T_2 wird die Beziehung $\left(\frac{d\zeta_2}{dT}\right)_p < \left(\frac{d\zeta_3}{dT}\right)_p$

Digitized by Google

oder $-\eta_2 < -\eta_3$ gelten, hier wird also bei der Umwandlung der Phase 3 in die Phase 2 Wärme abgegeben. Hieraus folgt die Bedingung des Auftretens der zweiten Gleichgewichtstemperatur T_2: die Umwandlungswärme muß ihr Vorzeichen wechseln, damit eine zweite Gleichgewichtstemperatur möglich wird. Wenn dieser Wechsel nicht eintritt, so muß bis zu $T = 0$ die Phase 2 instabiler als die Phase 3 bleiben. Eine Vorbedingung dafür, daß $\eta_2 - \eta_3$ durch den Nullwert geht, ist die, daß die Isobare ζ_2 stärker gekrümmt ist als die Isobare ζ_3, daß also $c_{2p} > c_{3p}$ ist.

Für die spezifischen Wärmen im isotropen und im anisotropen Zustande trifft diese Vorbedingung ganz allgemein zu, aber mit abnehmender Temperatur nimmt im allgemeinen die Differenz $c_{2p} - c_{3p}$ ab, und ist beispielsweise bei Silikaten schon bei gewöhnlicher Temperatur verschwindend klein.

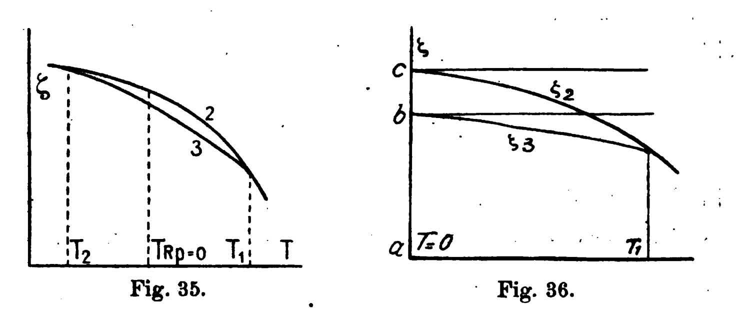


Fig. 35. Fig. 36.

Wenn die Gleichgewichtstemperatur T_1 bekannt ist, so gilt für die zweite Gleichgewichtstemperatur T_2 die Gleichung:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{d_p \zeta_2}{d T} d T = \int_{T_1}^{T_2} \frac{d_p \zeta_3}{d T} d T \, . \tag{15}$$

Ferner gilt die allgemeine Gleichung:

$$\zeta_2 - \zeta_3 = E_2 - E_3 - (\eta_2 - \eta_3) T + (v_2 - v_3) p \, . \tag{16}$$

Bei den Stoffen, für die wir Vorstellungen über die Größe der Schmelzwärme und der Differenz der spezifischen Wärmen des Kristalls mit seiner Schmelze in Abhängigkeit von der Temperatur haben, werden die Verhältnisse bei kleinen Drucken durch Fig. 36 veranschaulicht. Bei $T = 0$ ist das Stück $a c = E_2$ und $a b = E_3$, weil bei kleinen Drucken $v_2 \cdot p$ und $v_3 \cdot p$ zu vernachlässigende Werte und η_2 sowie η_3 bei $T = 0$ nach dem Wärmesatz von Nernst verschwindende Werte haben. Daher sind die Tangenten an die beiden

ζ-Kurven bei $T = 0$ senkrecht zur ζ-Achse gerichtet. Weil die Differenz $E_2 - E_3$ bei $T = 0$ so erheblich ist, kann es hier zu einer zweiten Gleichgewichtstemperatur nicht kommen, obwohl sich die ζ_2-Kurve stärker als die ζ_3-Kurve krümmt. Solange $v_2 > v_3$, kann es bei $T = 0$ auch bei wachsendem Druck nicht zu einem zweiten Schnittpunkt der beiden ζ-Kurven kommen, denn dann vergrößert der Wert $(v_2 - v_3)p$ die Differenz $\zeta_2 - \zeta_3$. Erst nachdem $v_2 - v_3$ sein Vorzeichen gewechselt hat, würde diese Möglichkeit eintreten, da dann $E_2 - E_3$ durch $-(v_2 - v_3)p$ bei $T = 0$ kompensiert und bei höheren Drucken noch überkompensiert werden kann. Es wird also zuerst zu einem zweiten Schnittpunkt der beiden ζ-Isobaren bei $T = 0$ kommen, der dann mit wachsendem Druck zu höheren Temperaturen rückt.

Im folgenden soll die Frage nach den Bedingungen einer zweiten Gleichgewichtstemperatur noch von einem anderen Standpunkte betrachtet werden. Die Gleichung (15) kann auch in der Form:

$$\int_{T_1}^{T_2} (\eta_2 - \eta_3)\, dT = 0 . \tag{17}$$

geschrieben werden, und da für kleine Drucke $(v_2 - v_3)p$ zu vernachlässigen ist, so kann an Stelle von (16) geschrieben werden:

$$\zeta_2 - \zeta_3 = E_2 - E_3 - (\eta_2 - \eta_3)\, T . \tag{18}$$

Für die Gleichgewichtstemperatur T_1 ist $\zeta_2 - \zeta_3 = 0$ und daher:

$$E_2 - E_3 = (\eta_2 - \eta_3)\, T_1 = R_p . \tag{19}$$

Für andere Temperaturen gilt aber:

$$\zeta_2 - \zeta_3 = -\int_{T_1}^{T} (\eta_2 - \eta_3)\, dT .$$

Führt man diesen Wert in (18) ein, so ergibt sich:

$$E_3 - E_2 = -\int_{T_1}^{T} (\eta_2 - \eta_3)\, dT + (\eta_2 - \eta_3)\, T . \tag{20}$$

In Fig. 37 sind die Werte η_2 und η_3 in Abhängigkeit von T dargestellt. Bei $T = 0$ werden η_2 und $\eta_3 = 0$, entsprechend dem Wärmesatz von Nernst. In diesem Diagramm entsprechen die Werte $E_2 - E_3$ Flächen, und dasselbe gilt für die Werte $\zeta_2 - \zeta_3$ und $(\eta_2 - \eta_3)\, T$.

Bei der Gleichgewichtstemperatur T_1 ist $(E_2 - E_3) = (\eta_2 - \eta_3)\, T = R_p$ gleich dem Rechteck *a b c d* und bei der Temperatur T_x ist $E_2 - E_3$ gleich der Fläche zwischen den beiden Kurven η_2 und η_3 von $T = 0$ bis T_x plus dem Rechteck *e f g h*. Bei $T = 0$ ist $E_2 - E_3$ gleich der Fläche zwischen den beiden η-Kurven von $T = 0$ bis T_1. Der durch Fig. 37 dargestellte Fall entspricht dem der Fig. 36. Da die beiden η-Kurven der Fig. 37 sich nicht schneiden, so ist hier das Auftreten einer zweiten Gleichgewichtstemperatur nicht möglich.

Wenn sich aber die beiden η-Kurven wie in Fig. 38 schneiden,

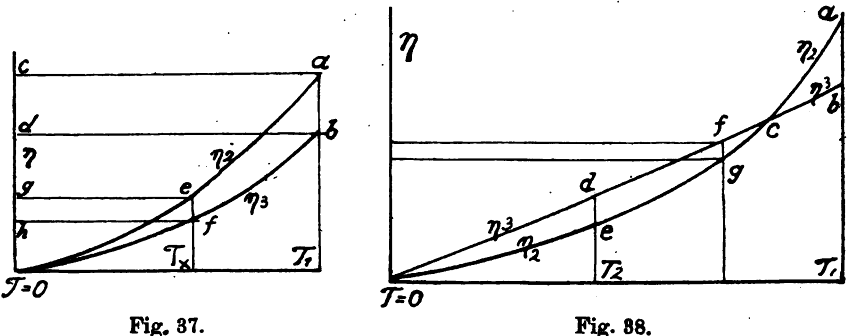


Fig. 37.

Fig. 38.

dann kann eine zweite Gleichgewichtstemperatur T_2 auftreten, deren Lage durch das Theorem der Gleichung (17) bestimmt wird. Dieser Gleichung entspricht in Fig. 38 die Gleichheit der beiden Flächenstücke *a b c* und *d e c*. Da sie beim Kreisprozeß in entgegengesetztem Sinne umfahren werden, so ist ihre Summe gleich Null. Bei der zweiten Gleichgewichtstemperatur ist $E_2 - E_3$ negativ, $E_2 - E_3$ muß also bei einer höheren Temperatur als T_2 durch den Nullwert gehen; das geschieht bei der Temperatur, bei der *a b c* gleich *c f g* plus dem Rechteck links von *f g* wird. Es geht also beim Auftreten einer zweiten Gleichgewichtstemperatur zuerst $\eta_2 - \eta_3$, dann $E_2 - E_3$, und schließlich $\zeta_2 - \zeta_3$ durch den Nullwert.

f) *Die ζ-Flächen und die neutralen Kurven.*

Nachdem wir uns über die Lage der ζ-Isothermen und ζ-Isobaren eines Kristalls und seiner Schmelze unterrichtet haben, können wir uns auch eine Vorstellung von der Lage der ζ-Flächen über der p, T-Ebene machen. Die Skizze eines Modells der ζ-Flächen soll der Vorstellung zu Hilfe kommen (Fig. 39). Der Beschauer sieht von oben etwas schräg von rechts nach links auf das Modell. Die

Digitized by Google

ihm zunächst liegenden Kurven sind voll ausgezogen, die durch Flächen verdeckten Linien sind punktiert. Die ζ-Isothermen t_1, t_2, t_3 und t_4 steigen mit wachsendem Druck, die ζ-Isobaren p_1 und p_2 fallen mit wachsender Temperatur, bei $T = 0$ treffen sie senkrecht die ζ, p-Ebene. Die ζ-Fläche des Dampfes, $a\,b\,c$, schneidet die der anisotropen Zustände in der Kurve $d\,g\,e$ und die der isotropen Zu-

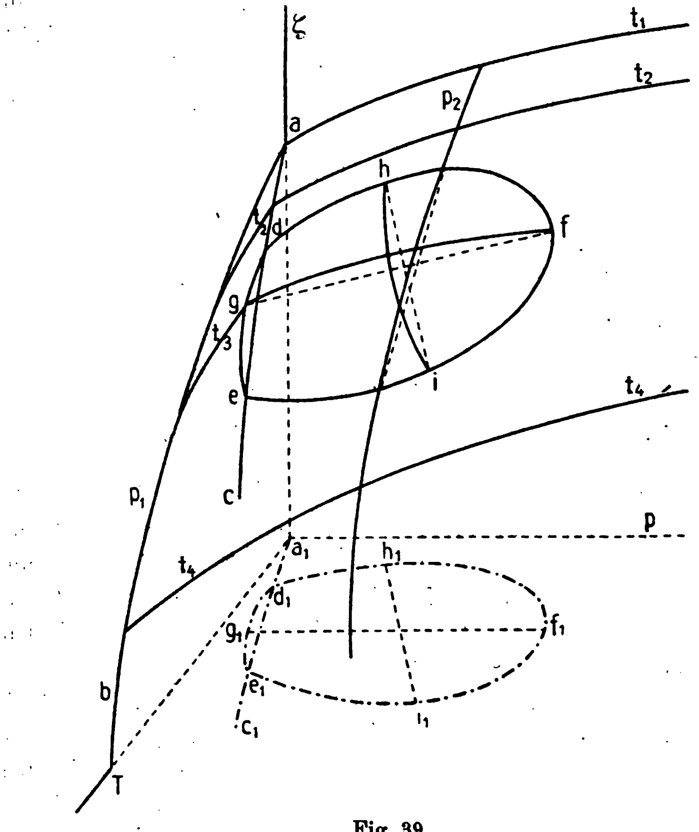


Fig. 39.

stände in der Kurve $a\,d\,e\,c$. Diese Schnittkurve endet im kritischen Punkt c, und damit endet in c auch die Kante, welche der Schnittkurve der ζ-Flächen des Dampfes und der Flüssigkeit entspricht. Daher verlaufen bei Temperaturen oberhalb der des kritischen Punktes c die ζ-Isothermen von den kleinsten zu den höchsten Drucken, wie die Isotherme t_4, kontinuierlich, ohne daß auf ihnen ein Knick wie auf den ζ-Isothermen für Temperaturen unterhalb der des kritischen Punktes beim Übergange von Dampf zu Flüssig-

Digitized by Google

keit auftritt. Die ζ-Fläche des Dampfes bildet also nur einen Teil der ζ-Fläche der Flüssigkeit, welche mit dieser kontinuierlich zusammenhängt. Anders verhält sich die ζ-Fläche der anisotropen Zustände; diese ist eine ganz selbständige Fläche, welche die ζ-Fläche der Flüssigkeit respektive die der isotrop-amorphen Zustände in der Kurve $d\,f\,e$ schneidet. In dem von der Kurve $d\,f\,e$ umschlossenen Gebiet liegt die ζ-Fläche der Flüssigkeit über der ζ-Fläche der anisotropen Zustände. Wenn bei Stoffen, die wir noch nicht erkannt haben, die unterkühlte Flüssigkeit in Form eines Glases stabil wird, so würde diesen stabilen Zuständen das Stück der ζ-Fläche zwischen der ζ-Isotherme $a\,t_1$, und der Schnittkurve $d\,h\,f$ entsprechen. Man sieht also, daß nicht nur die ζ-Fläche des Dampfes, sondern auch die der stabilen Zustände des amorphen Stoffes kontinuierlich mit der ζ-Fläche der Flüssigkeit zusammenhängen, indem sie eine Fläche, die der isotropen Zustände bilden.

Die Projektionen der Schnittkurven der ζ-Flächen auf der $p\,t$-Ebene, welche mit entsprechenden gestrichelten Buchstaben bezeichnet sind, sind die bekannten Gleichgewichtskurven. Die Kurve $d_1\,g_1\,e_1$ ist die Sublimationskurve, die Kurve $e_1\,c_1$ die Dampfdruckkurve, die Kurve $a_1\,d_1$ die Kurve, auf der der stabile amorphe Stoff mit seinem Dampf im Gleichgewicht ist, und die Kurve $e_1\,f_1\,d_1$ ist die Schmelzkurve.

Legt man an die ζ-Fläche eines Kristalls und an die seiner Schmelze in demselben $p\,T$-Punkt je eine Tangentialebene, so werden diese Ebenen im allgemeinen sich schneiden, nur in einem p, T-Punkt sind die beiden Tangentialebenen einander parallel. Da in diesem Punkt die Beziehungen:

$$\frac{d_T\,\zeta_2}{d\,p} = \frac{d_T\,\zeta_3}{d\,p} \quad \text{und} \quad \frac{d_p\,\zeta_2}{d\,T} = \frac{d_p\,\zeta_3}{d\,T}$$

gelten, so wird in diesem Punkte

$$v_2 = v_3 \text{ und } \eta_2 = \eta_3 \text{ oder } R_p = 0 \text{ sein.}$$

Ferner kann man an die beiden ζ-Flächen noch Tangenten legen, die einander parallel sind. Wenn zwei Tangenten parallel der p-Achse an die beiden ζ-Flächen in zwei übereinanderliegenden Punkten dieser Flächen einander parallel sind, so bedeutet das, daß die Volumen der Phasen 2 und 3 einander gleich sind. Durch diese Punkte gehen auf den beiden ζ-Flächen zwei übereinander-

Digitized by Google

liegende Kurven $i\,h$, deren Projektion auf der $p\,T$-Ebene die neutrale Kurve $i_1\,h_1$ ist. In den Zustandspunkten dieser Kurve gilt die Gleichung $v_2 = v_3$. Legt man parallel der T-Achse an jede der beiden ζ-Flächen eine Tangente, so ist, wenn die beiden Tangenten an zwei übereinanderliegenden Punkten der beiden ζ-Flächen parallel sind, für diese beiden Punkte die Gleichung $\eta_2 = \eta_3$ erfüllt. Projiziert man die beiden Kurven $g\,f$, für deren übereinanderliegende Punkte diese Gleichung erfüllt ist, so erhält man die neutrale Kurve $g_1\,f_1$, auf der die Gleichung $R_p = 0$ erfüllt ist.

Über dem Schnittpunkt der beiden neutralen Kurven $h_1\,i_1$ und $g_1\,f_1$ liegen die beiden Punkte der beiden ζ-Flächen, deren Tangentialebenen einander parallel sind.

Die Schnittpunkte der neutralen Kurve $h_1\,i_1$ mit der Schmelzkurve, die Punkte h_1 und i_1 sind dadurch ausgezeichnet, daß in ihnen $v_2 = v_3$ ist. Daher ist der Punkt i_1 der maximale und der Punkt h_1 der minimale Schmelzpunkt. Der Schnittpunkt f_1 der Schmelzkurve mit der neutralen Kurve $f_1\,g_1$ entspricht dem maximalen Schmelzdruck, für den $R_p = 0$ ist.

Die den Punkten h_1 und i_1 auf den ζ-Flächen entsprechenden Punkte sind dadurch ausgezeichnet, daß eine Tangente parallel der $\zeta\,p$-Ebene in diesen Punkten die Schnittkurve beider ζ-Flächen, also diese beiden Flächen gleichzeitig berührt. Etwas ganz analoges gilt für den Punkt f.

Die Lage der neutralen Kurven ist von größtem Einfluß auf die Form und Entwicklung der betreffenden Gleichgewichtskurve. Betreffs ihres Schnittpunktes ergibt sich, daß derselbe in das von der geschlossen gedachten Gleichgewichtskurve umschlossene Stück der $p\,T$-Ebene fallen muß. Hierbei sind 2 Hauptfälle zu unterscheiden. Es kann der Schnittpunkt der beiden neutralen Kurven wie in Fig. 39 in das Feld realisierbarer Zustände, in dem die Parameter p und T positive, realisierbare Werte besitzen, fallen. Es scheint aber, daß für die allermeisten Stoffe der Schnittpunkt der neutralen Kurven, wie es Fig. 40 veranschaulicht, außerhalb des Feldes realisierbarer Zustände, aber in das von der geschlossen gedachten Schmelzkurve umschlossene Stück der $p\,T$-Ebene zu liegen

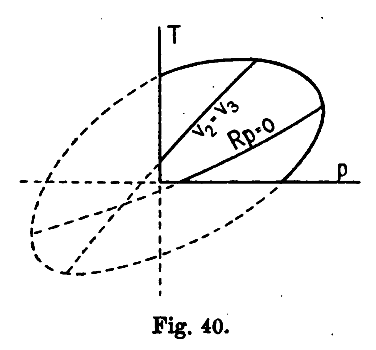


Fig. 40.

kommt.[1] Ferner muß die neutrale Kurve, auf der $v_2 = v_3$ ist, steiler verlaufen als die neutrale Kurve, auf der $R_p = 0$ ist. (Siehe S. 30).

Die Tangentialebene an dem kritischen Punkt c, Fig. 39, berührt zwei ζ-Flächen, die des Dampfes und die der Flüssigkeit. Die Folge hiervon ist, daß im kritischen Punkt c sowohl die Gleichung $v_1 = v_2$ als auch die Gleichung $\eta_1 = \eta_2$ gilt. Dazu kommt, daß der kritische Punkt auf einer Gleichgewichtskurve liegt; infolgedessen gilt für ihn auch die Gleichung:

$$\zeta_1 = \zeta_2 ,$$

und da

$$\zeta_1 - \zeta_2 = E_1 - E_2 - (\eta_1 - \eta_2)\, T + (v_1 - v_2)\, p ,$$

so gilt für den kritischen Punkt auch die Gleichung:

$$E_1 = E_2 .$$

Da die Volumen, Entropien und Energien der beiden Phasen im kritischen Punkt einander gleich sind, so sind auch die beiden Phasen im kritischen Punkt miteinander identisch.

Der Punkt, in dem sich die beiden neutralen Kurven schneiden, in dem also die Gleichungen:

$$v_2 = v_3 \text{ und } \eta_2 = \eta_3$$

gelten, liegt nun **nicht auf einer Gleichgewichtskurve**; in diesem Punkte ist

$$\zeta_2 > \zeta_3 ,$$

und da also

$$E_2 - E_3 - (\eta_2 - \eta_3)\, T + (v_2 - v_3)\, p > 0$$

ist, so muß in diesem Punkte

$$E_2 > E_3$$

sein.

7. Die Anwendung des Wärmesatzes von Nernst[2] zur Bestimmung von Gleichgewichtstemperaturen in kondensierten Systemen.

Wir wollen zuerst die Formel, deren sich Nernst bei den Anwendungen seines Wärmesatzes bedient, in Beziehung zur ψ-Funktion

---

[1] Für das Benzophenon ergab sich auf Grund von Extrapolationen eine Lage der neutralen Kurven, die der in Fig. 40 dargestellten entspricht. *Kristallisieren und Schmelzen.* S. 39.

[2] W. Nernst, *Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes.* Halle a. S. 1918.

Digitized by Google

von Gibbs bringen. H. v. Helmholtz hat auf die Anwendung dieser Funktion besonders hingewiesen und sie als die freie Energie bezeichnet.

Die Haupteigenschaften der ψ-Fläche über der Tv-Ebene lassen sich in folgender Weise ableiten.

Für die Masseneinheit eines chemisch homogenen Stoffes, der als eine homogene Phase vorliegt, gilt

$$\psi = E - T \cdot \eta\,.$$

Differenziert man diese Gleichung, so ergibt sich:

$$d\psi = dE - \eta\, dT - T\, d\eta\,,$$

und verbindet man sie mit der Gleichung:

$$dE = T\, d\eta - p\, dv\,,$$

so erhält man:

$$d\psi = -\eta\, dT - p\, dv\,,$$

und hieraus folgen:

$$\left(\frac{d\psi}{dT}\right)_v = -\eta; \quad \left(\frac{d\psi}{dv}\right)_T = -p$$

$$\left(\frac{d^2\psi}{dT^2}\right)_v = -\frac{c_v}{T}; \quad \left(\frac{d^2\psi}{dv^2}\right)_T = -\left(\frac{dp}{dv}\right)_T.$$

Die Schnittkurven der ψ-Fläche parallel der ψv-Ebene und parallel der $\psi\, T$-Ebene sind also mit zunehmenden Werten von T und v fallende Kurven, die ψ-Isothermen sind konvex und die ψ-Kurven unveränderlichen Volumens konkav zur Tv-Ebene gekrümmt.

Die Bedingung des Zweiphasengleichgewichtes lautet:

$$\left(\frac{d\psi_1}{dm}\right)_T = \left(\frac{d\psi_2}{dm}\right)_T \quad \text{oder} \quad \left(\frac{d\psi_1}{dv}\right)_T = \left(\frac{d\psi_2}{dv}\right)_T.$$

Teilt sich der Stoff in zwei Phasen, so muß die Möglichkeit bestehen, an die ψ-Isotherme eine Doppeltangente zu legen, welche die ψ-Isotherme in zwei Punkten berührt, die den spezifischen Volumen der beiden Phasen v_2 und v_3 entsprechen. Fig. 41. Die ψ-Werte des in die beiden Phasen nicht zerfallenen Stoffes sind größer als die ψ-Werte, die auf der Doppeltangente liegen und sind daher instabilere Zustände als die Zustände, die durch Punkte der Doppeltangente angegeben sind. Für die Gleichgewichte einer Flüssigkeit mit ihrem Dampf ist die ψ-Kurve als kontinuierliche Kurve zu denken, etwa wie in Fig. 41 angedeutet. Für Gleichgewichte, an denen sich mindestens eine anisotrope Phase

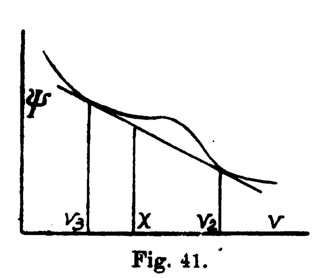


Fig. 41.

Digitized by Google

beteiligt, hätte die Kontinuität der ψ-Kurve keinen Sinn. Die ψ-Werte heterogener Zustände entsprechen den Punkten der Doppeltangente. Wenn von der Masseneinheit des Stoffes der Bruchteil x als Phase 1 und der Bruchteil $1 - x$ als Phase 2 vorhanden ist, so ist der mittlere, spezifische ψ-Wert durch $x\,\psi_2 + (1 - x)\,\psi_3$ gegeben und das mittlere spezifische Volumen durch $x\,v_2 + (1 - x)\,v_3$.

Die beiden Hauptbedingungen des Gleichgewichts, Gleichheit der Temperaturen und des Druckes in beiden Phasen sind erfüllt, denn die ψ-Kurve (Fig. 41), ist eine Isotherme und der Druck in beiden Phasen ist derselbe, da die Tangente an dem ψ-Wert der einen Phase die ψ-Kurve zum zweitenmal im ψ-Wert der anderen berührt.

Die Änderung von ψ bei unveränderlicher Temperatur ist gleich $-p\,d\,v$, also gleich der äußeren Arbeit, die bei Übergang der Masse $d\,x$ aus der einen Phase in die andere geleistet wird. Daher hat v. Helmholtz $d\,\psi$ als die Änderung der freien Energie bezeichnet.

Differenziert man die Gleichung:

$$\psi_2 - \psi_3 = E_2 - E_3 - (\eta_2 - \eta_3)\,T$$

bei unveränderlichem T nach v, so erhält man:

$$\left(\frac{d\,\psi_2}{d\,v}\right)_T - \left(\frac{d\,\psi_3}{d\,v}\right)_T = \frac{d_T(E_2 - E_3)}{d\,v} - \frac{d_T(\eta_2 - \eta_3)}{d\,v} \cdot T\,.$$

Diese Gleichung ist mit der Gleichung:

$$A = U + \frac{d\,A}{d\,T}\,T\,,$$

die Nernst seinen Betrachtungen zugrunde legt, identisch.

Vergleicht man die Glieder beider Gleichungen, so ergibt sich:

$$A = \frac{d_T(\psi_2 - \psi_3)}{d\,v}\,,$$

$$U = \frac{d_T(E_2 - E_3)}{d\,v}\,,$$

$$\frac{d\,A}{d\,T} = -\frac{d_T(\eta_2 - \eta_3)}{d\,v}\,.$$

A, U und $d\,A/d\,T$ beziehen sich also auf die Änderung von ψ, E und η beim Übergang einer Masse aus einer Phase in die andere, bei der sich das Gesamtvolumen um die Volumeneinheit ändert. Für das Gleichgewicht beider Phasen ist, wie aus der Gleichgewichtsbedingung folgt:

$$\frac{d_T(\psi_2 - \psi_3)}{d\,v} = 0$$

und daher

$$A = 0\,.$$

Digitized by Google

Für den absoluten Nullpunkt ist

$$\frac{d_T(\psi_2 - \psi_3)}{d v} = \frac{d_T(E_2 - E_3)}{d v}; \quad A = U$$

und der Wärmesatz von Nernst fügt noch hinzu: für $T = 0$ ist:

$$\lim \frac{d A}{d T} = \lim \frac{d U}{d T} = 0$$

oder

$$-\frac{d_T(\eta_2 - \eta_3)}{d v} = \frac{d\left(\frac{d_T(E_2 - E_3)}{d v}\right)_v}{d T} = 0.$$

Auf Grund dieses Satzes, der durch die Erfahrung voll bestätigt wird, ist es nun möglich, die unbekannte Gleichgewichtstemperatur zweier kondensierten Phasen zu bestimmen.

Wenn sich bei konstantem Druck die Volumendifferenz beider Phasen mit der Temperatur nicht merklich ändert, so kann man an Stelle der Differentialquotienten nach v auch die Differenzen

$$E_2 - E_3 = U \quad \text{und} \quad -(\eta_2 - \eta_3) = \frac{d A}{d T}$$

setzen. Die Kurve $U = f_v(T)$ kann berechnet werden, wenn U_1 für eine Temperatur T_1 und ihr Quotient $\frac{d U}{d T} = c_2 - c_3$ für eine Reihe von T-Werten bekannt sind. c_2 und c_3 bezeichnen die spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen. Wenn die U-Kurve gegeben ist, so kann aus ihr die Kurve $A = \varphi_v(T)$ durch folgende Konstruktion ermittelt werden.[1]

Von einem Punkte a der U-Kurve (Fig. 42), zieht man zwei Parallele zur T- und U-Achse und legt dann durch die Schnittpunkte b und c eine Gerade. Diese Gerade tangiert die A-Kurve. Aus der Fig. 42 ist ersichtlich, daß

$$\operatorname{tg}\beta = -\operatorname{tg}\alpha = -\frac{d A}{d T} = \frac{U - A}{T},$$

daß also $b c$ eine Tangente an die A-Kurve ist. Indem man von $T = 0$ ausgeht, wo $A = U$ und $\frac{d A}{d T} = \frac{d U}{d T}$ sind, und als Schnittpunkt c immer den Schnittpunkt der Parallelen zur U-Achse mit der letzten Tangente nimmt, erhält man durch diese Konstruktion eine Reihe von Tangenten, die den Verlauf der A-Kurve bezeichnen. Der Schnittpunkt der A-Kurve mit der T-Achse ist die gesuchte Gleichgewichtstemperatur T_1 der beiden Phasen.

[1] W. Nernst, l. c. S. 71.

Digitized by Google

In dem speziellen Falle, daß die U- und A-Kurve symmetrisch zur Horizontalen verlaufen, die durch ihren Berührungspunkt bei $T = 0$ geht, gelten die Gleichungen:[1]

$$U = U_{T=0} + \beta T^2$$

$$A = A_{T=0} - \beta T^2 .$$

Dann wird die Differenz der spezifischen Wärmen beider Phasen linear mit der Temperatur sich ändern, $c_2 - c_3 = 2\beta T$, und da $\frac{dU}{dT} = c_2 - c_3 = 2\beta T$ ist, so wird für die Gleichgewichtstemperatur T_1 gelten:

$$T_1 (c_2 - c_3) = U_1 .$$

Für die Umwandlung von monoklinem in rhombischen Schwefel sind die U- und A-Kurven von Nernst[2] näher verfolgt, und hier

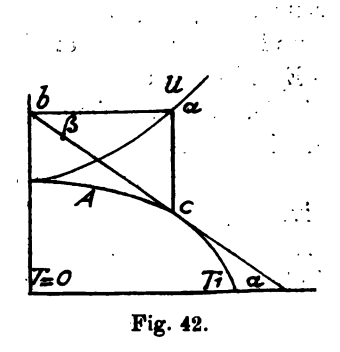


Fig. 42.

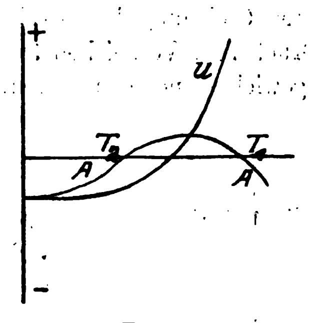


Fig. 43.

hat sich ergeben, daß diese beiden Kurven in der Tat symmetrisch zu ihrer gemeinsamen Tangente verlaufen.

Bei Drucken, bei denen $v_2 - v_3 > 0$ ist, werden $\frac{d_T (E_2 - E_1)}{dv}$ oder U durch die Umwandlungsarbeit vergrößert; ändert $v_2 - v_3$ sein Vorzeichen, so werden diese Werte durch die Umwandlungsarbeit verkleinert. Bei einem Druck, bei dem zwei Gleichgewichtstemperaturen auftreten, würde der Verlauf der U- und A-Kurve, der durch Fig. 43 angedeutete sein. Bei $T = 0$ würden A und U von demselben negativen Wert ausgehen. Die A-Kurve würde ein Maximum in dem Punkt haben, in dem $dA/dT = 0$ wird. In diesem Punkte müssen die beiden Kurven sich schneiden, da hier $A = U$ ist, weil $dA/dT = 0$ ist. Die beiden Gleichgewichtstemperaturen T_2

[1] W. Nernst, l. c. S. 66.
[2] W. Nernst, l. c. S. 88.

Digitized by Google

und T_1 sind durch den Schnittpunkt der A-Kurve mit der Temperaturachse gegeben. Der Verlauf der U-Kurve ist durch die oben beschriebene Konstruktion bestimmt.

Die Gleichgewichte in kondensierten Systemen beim absoluten Nullpunkt.

Im Falle des Gleichgewichts gilt allgemein:

$$E_2 - E_3 = (\eta_2 - \eta_3)\, T - (v_2 - v_3)\, p\ .$$

Entsprechend dem Wärmesatz von Nernst ist für $T = 0$

$$(\eta_2 - \eta_3) = 0$$

also

$$E_2 - E_3 = -(v_2 - v_3)\, p\ .$$

Diese Gleichung hat zwei Lösungen; da $v_2 - v_3$ mit wachsendem Druck sein Vorzeichen ändert, so muß das auch für die beiden Gleichgewichtsdrucke zutreffen. $E_2 - E_3$ wird als unabhängig vom Druck betrachtet. Wenn $v_2 - v_3$ positiv ist, so ist p_1 negativ, und wenn $v_2 - v_3$ negativ ist, so ist p_2 positiv.

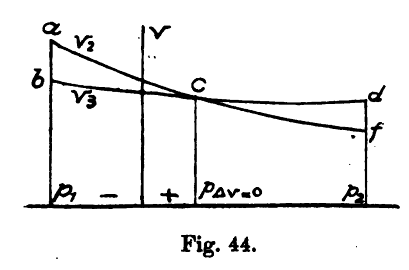


Fig. 44.

Nach dem (Kap. IV, 5b) abgeleiteten Theorem muß auch bei $T=0$ die Fläche $abc = cdf$ sein (Fig. 44), wodurch, wenn der eine Gleichgewichtsdruck bekannt ist, der andere bestimmt wird. Eine Schätzung von p_2 auf Grundlage der für $p = 0$ bekannten Werte von $E_2 - E_3$ und $v_2 - v_3$ ist nur dann erlaubt, wenn der Druck, bei dem sich die beiden Volumenisothermen schneiden, $p_{\Delta v = 0}$ negativ ist. Dann darf in erster Annäherung angenommen werden, daß der für $T = 0$ extrapolierte Wert $v_2 - v_3$ vom Druck unabhängig ist, wodurch die Schätzung von p_2 ermöglicht wird. Wenn aber $p_{\Delta v = 0}$ positiv ist, so würde diese Schätzung zu einem ganz unrichtigen Wert von p_2 führen. Diese Schätzung wäre also erlaubt, wenn $p_{\Delta v = 0}$ negativ ist, die Gleichgewichtskurve bei kleinen Drucken mit wachsendem Druck zu tieferen Temperaturen geht; sie wäre nicht erlaubt, wenn $p_{\Delta v = 0}$ einen positiven Wert hat, die Gleichgewichtskurve zuerst bei wachsendem Druck zu höheren Temperaturen geht und dann in ihrem weiteren Verlaufe fällt.

Digitized by Google

Für die Richtung der Gleichgewichtskurven kondensierter Systeme bei $T = 0$ folgt aus dem Wärmesatz von Nernst folgende Regel.

Allgemein gilt:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{v_2 - v_3}{\eta_2 - \eta_3}.$$

Da bei $T = 0$ $\eta_2 - \eta_3 = 0$ ist, $v_2 - v_3$ aber einen endlichen Wert hat, so ist bei $T = 0$ $\frac{dT}{dp} = \infty$, die Gleichgewichtskurven sind also bei $T = 0$ senkrecht zur p-Achse gerichtet.

Für die isometrischen Linien gilt dasselbe, denn in der allgemein gültigen Beziehung:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_v = -\frac{\left(\frac{dv}{dp}\right)_T}{\left(\frac{dv}{dT}\right)_p}$$

hat bei $T = 0$ nach Nernst[1] der Quotient der isobaren Ausdehnung den Wert Null, während der der isothermen Kompressibilität einen endlichen Wert hat.

8. Adiabatische Zustandsänderungen auf den Gleichgewichtskurven kondensierter Systeme.[2])

Über die Lage der adiabatischen Kurven zweier im Gleichgewicht befindlichen Phasen zu ihrer Gleichgewichtskurve kann man durch folgende Versuche eine Vorstellung gewinnen. Steigert man plötzlich den Druck in einem im Gleichgewicht befindlichen Zweiphasensystem, und verlaufen die beiden Adiabaten schneller zu höheren Temperaturen als die Gleichgewichtskurven, so würde die Temperatur in das Zustandsfeld der bei höherer Temperatur beständigen Phase gelangen, und wenn $\Delta v < 0$ ist, so müßte der Drucksteigerung ein schneller Abfall des Druckes folgen, der Zeiger des Manometers müßte zurückzucken. Das tritt in der Tat auf der Schmelzkurve des Eises und der Umwandlungskurve des hexagonalen in das reguläre AgJ ein. Wenn die Adiabaten flacher als die Gleichgewichtskurven verlaufen, und $\Delta v > 0$ ist, so würde auch hier ein solches Zurückzucken zu bemerken sein. Diese Erscheinung wurde aber nie beobachtet. In den anderen möglichen Fällen würde es zu einem anfänglichen Druckabfall kommen, der sich schneller

---

[1] Nernst, l. c. S. 82.

[2] *Ann. d. Phys.* 1, 275 (1900).

Digitized by Google

oder langsamer vollziehen mag als der entsprechende Druckabfall auf der Gleichgewichtskurve. Auf den beobachteten Kurven des Druckabfalls nach der Zeit machte sich aber ein solcher Unterschied nicht deutlich geltend. Daher ist es wahrscheinlich, daß die Richtung der beiden Adiabaten mit der der Gleichgewichtskurve nahezu oder vollständig zusammenfällt. Dann würde gelten:

$$\frac{dT}{dp} = \left(\frac{dT_1}{dp}\right)_\eta = \left(\frac{dT_2}{dp}\right)_\eta \quad \text{oder}$$

$$\frac{\Delta v}{R_p} = \frac{1}{c_{1,p}}\left(\frac{dv_1}{dT}\right)_p = \frac{1}{c_{2,p}}\left(\frac{dv_2}{dT}\right)_p.$$

Allerdings sind die betreffenden Beobachtungen über die sekundären Druckänderungen nicht so genau, daß man diese Gleichung als genau zutreffend ansprechen darf. Denn wenn die beiden adiabatischen Quotienten um 10 Proz. von dT/dp abweichen würden, so würde dieser Abweichung nur eine schnellere sekundäre Druckänderung von 6 bis 12 kg/cm² für eine primäre Drucksteigerung von 300 kg/cm² entsprechen, und da die sekundären Druckänderungen sich anfangs schneller vollziehen als späterhin, so könnten Zuckungen von jenem Betrage übersehen werden. Für Benzol, Naphthalin und p-Xylol wurden schnelle Druckänderungen bis zu 500 kg in den Gemengen ihrer Schmelzen und Kristalle bei Temperaturen, die zwischen den Schmelzdrucken 200 und 3500 kg/cm² lagen, vorgenommen. Rückzuckungen des Monometerzeigers waren hierbei nicht zu bemerken. Sucht man jene Gleichungen durch die direkt bestimmten Werte von dv/dT, c_p, Δv und R_p zu prüfen, so findet man keine befriedigende Übereinstimmung, was an der Fehlerhaftigkeit der hier so schwierig zu ermittelnden c_p-Werte liegt.

Bezeichnet T_0 die Gleichgewichtstemperatur, so folgt aus den Gleichungen

$$\frac{\Delta v\, T_0}{R_p} = \frac{T_0}{c_{1,p}}\left(\frac{dv_1}{dT}\right)_p = \frac{T_0}{c_{2,p}}\left(\frac{dv_2}{dT}\right)_p$$

die Beziehung

$$T_0\left(\frac{dv_1}{dT} - \frac{dv_2}{dT}\right)_p = \Delta v\, T_0\, \frac{(c_{1,p} - c_{2,p})}{R_p}.$$

Aus ihr folgt, wenn die Gleichung:

$$T_0\left(\frac{dv_1}{dT} - \frac{dv_2}{dT}\right)_p = \Delta v \quad \text{gilt,} \tag{1}$$

$$T_0\,(c_{1,p} - c_{2,p}) = R_p. \tag{2}$$

Die Prüfung der Gleichung (1) ist viel leichter auszuführen als die der Gleichung (2), da sich Änderungen des Volumens leichter und

Digitized by Google

genauer bestimmen lassen als Änderungen des Wärmeinhaltes. Diese Prüfung ergab, daß bei 36 Stoffen der nach der Gleichung (1) berechnete Δv-Wert mit einer höchsten Abweichung von 10 Proz. mit dem gefundenen übereinstimmt; bei 8 Stoffen wurden größere Abweichungen gefunden[1] und zwar war der gefundene Wert von Δv fast immer kleiner als der berechnete. Speziell für die Stoffe: Benzol, Naphthalin und p-Xylol, bei denen nach schnellen Drucksteigerungen Rückzuckungen nicht beobachtet werden konnten, ist die Gleichung (1) bis auf 0.4, 1.6 und 4.0% befriedigt. Für diese Stoffe muß aber auch die Gleichung (2) bis auf mindestens 10% gelten.

Die Prüfung der Gleichung (2) an den vorliegenden Werten von $c_{1,p}$ und $c_{2,p}$ sowie der Schmelzwärme r_p, gemessen in kalorischem Maß, kann nur in der Weise vorgenommen werden, daß man in die Gleichung (2) für $c_{1,p}$ Werte einsetzt, die für ein Temperaturintervall von 20 bis 50° oberhalb des Schmelzpunktes T_0 und für $c_{2,p}$ 20 bis 50° unterhalb T_0 bestimmt sind. Die Werte $c_{2,p}$ lassen sich für T_0 selbst nicht ermitteln, wegen der starken Einwirkung von Beimengungen fallen sie immer zu groß aus. Bei der Prüfung ergab sich, daß bei etwa der Hälfte der Stoffe eine Übereinstimmung mit der Gleichung (2) bis zu 20% besteht, bei der anderen Hälfte treten bedeutend größere Abweichungen auf.[2]

Die Gleichungen (1) und (2) sind also nur Annäherungsregeln[3], die für einige Stoffe gut zu treffen, und zwar scheint die Gleichung (1) im allgemeinen besser befriedigt zu sein als die Gleichung 2). Bei höher schmelzenden Stoffen, besonders bei Silikaten und Boraten, sind bei gewöhnlicher Temperatur die spezifischen Wärmen im glasartigen und kristallinen Zustande nur wenig voneinander unterschieden.[4] Ganz allgemein scheint die Differenz $c_{1,p} - c_{2,p}$ mit der Temperatur stark abzunehmen.

9. Die Krümmung der Gleichgewichtskurven.[5]

Mit Hilfe des thermodynamischen Potentials, der ζ-Funktion, können für die zweiten Differentialquotienten der Gleichgewichtskurven die beiden Gleichungen abgeleitet werden:

---

[1] H. Block, *Z. phys. Chem.* 78, 387 (1911).
[2] *Kristallisieren und Schmelzen.* Tabelle S. 45.
[3] Nernst, l. c. S. 86 und 87.
[4] *Kristallisieren und Schmelzen.* Tabelle S. 57.
[5] *Göttinger Nachrichten* 1915. S. 59—69.

Digitized by Google

$$\frac{d^2T}{dp^2} = \frac{1}{\Delta\eta}\left[\frac{d_T\Delta v}{dp} + 2\frac{d_p\Delta v}{dT}\left(\frac{dT}{dp}\right) - \frac{\Delta c_p}{T}\left(\frac{dT}{dp}\right)^2\right]. \qquad (1)$$

$$\frac{d^2p}{dT^2} = -\frac{1}{\Delta v}\left[\frac{d_T\Delta v}{dp}\left(\frac{dp}{dT}\right)^2 + 2\frac{d_p\Delta v}{dT}\frac{dp}{dT} - \frac{\Delta c_p}{T}\right]. \qquad (2)$$

$\Delta\,\eta$ ist die Entropiedifferenz beider Phasen und gleich R_p/T, $\Delta\,v$ und $\Delta\,c_p$ sind die Differenzen der spezifischen Volumen und der spezifischen Wärmen beider Phasen. $(d\,T/d\,p)$ und $(d\,p/d\,T)$ geben die Richtungen der Tangenten an die Gleichgewichtskurve für die Temperatur T an.

Durch Differentiation der Gleichung

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v}{\Delta\eta}$$

gelangt man zur Gleichung:

$$\frac{d^2T}{dp^2} = \frac{1}{\Delta\eta}\left[\frac{d_T\Delta v}{dp} + \frac{d_p\Delta v}{dT}\left(\frac{dT}{dp}\right) - \left(\frac{d_T\Delta\eta}{dp}\left(\frac{dT}{dp}\right) + \frac{\Delta c_p}{T}\left(\frac{dT}{dp}\right)^2\right)\right], \qquad (3)$$

die sich aber für unsere Zwecke weniger als die Gleichungen (1) und (2) eignet.

Durch Einsetzen von $d\,T/d\,p$ oder $d^2p/d\,T^2$ in bekannte Gleichungen kann der Radius des Krümmungskreises der Gleichgewichtskurve für jeden Punkt derselben berechnet werden.

Das Vorzeichen von d^2T/dp^2 oder $d^2p/d\,T^2$ bestimmt die Art der Kurvenkrümmung. Ist das Vorzeichen positiv, so ist die Kurve konvex zur p- oder T-Achse gekrümmt, ist es negativ, so ist diese Krümmung konkav.

Wenn $d\,T/d\,p$ durch den Nullwert geht, so gilt das auch für $\Delta\,v$, und in diesem Punkte gilt:

$$\frac{d^2T}{dp^2} = \frac{1}{\Delta\eta}\,\frac{d_p\Delta v}{dp}.$$

Wenn $d\,p/d\,T$ durch den Nullwert geht, so gilt das auch für $\Delta\,\eta$ und dann ist

$$\frac{d^2p}{dT^2} = \frac{1}{\Delta v}\,\frac{\Delta c_p}{T}.$$

Die Anwendung der Gleichungen (1) und (2) auf die verschiedenen Arten der Gleichgewichtskurven ergibt folgendes:

1. Im kritischen Punkt, dem Ende der Dampfdruckkurve, hat $d\,T/d\,p$ den unbestimmten Wert $\frac{dT}{dp} = \frac{0}{0}$, und da hier die Ausdrücke $d_T\Delta\,v/d\,p$, $d_p\Delta\,v/d\,T$ und $\Delta\,c_p/T$ verschwinden, so hat $d^2\,T/d\,p^2$, wie aus (1) folgt, ebenfalls den unbestimmten Wert 0/0. Der kritische Punkt ist also die Spitze der Dampfdruckkurve.

Digitized by Google

2. Für die Schmelzkurven ergibt sich folgendes.

Aus dem Vorzeichenwechsel des Gliedes $2 \frac{d_p \Delta v}{d T} \left(\frac{d T}{d p}\right)$ im Maximum der Schmelzkurve folgt, daß die Schmelzkurve in der Nähe ihres Maximums nicht symmetrisch zur Senkrechten auf die p-Achse, welche durch das Maximum der Schmelzkurve geht, verläuft. Im zweiten Quadranten wird sich die Schmelzkurve zu dieser Scheitellinie in gleichen Abständen von ihr stärker krümmen als im ersten Quadranten, weil im ersten Quadranten das positive Glied $2 \frac{d_p \Delta v}{d T} \left(\frac{d T}{d p}\right)$ den negativen Wert von $d^2 T / d p^2$ verkleinert, im zweiten aber, nachdem es selbst negativ geworden ist, vergrößert. Der Verlauf der Schmelzkurve des $Na_2SO_4 + 10\,aq$ bestätigt diese Folgerung.

Maximaler Schmelzpunkt bei 32.83° und 500 kg/cm²

Gleichgewichtsdrucke	des ersten	des zweiten Quadranten
32.80°	350	600
32.75°	150	735
32.70°	1	780

Differenzen der beiden Gleichgewichtsdrucke gegen den Druck des maximalen Schmelzpunktes

32.80°	+ 150	— 100
32.75°	+ 350	— 235
32.70°	+ 499	— 280

Bei symmetrischem Verlauf der Schmelzkurve gegen die Scheitellinie ihres Maximums wären die Differenzen bei derselben Temperatur von verschiedenen Vorzeichen einander gleich. Man sieht, daß im zweiten Quadranten die Gleichgewichtstemperatur bei gleicher Drucksteigerung schneller fällt, als sie im ersten Quadranten steigt. Auch für die Umwandlungskurve des roten in das gelbe $Hg J_2$ trifft das zu (siehe VII., 12., S. 187).

3. Eine analoge Beziehung gilt auch für den Verlauf der Umwandlungskurven in der Nähe des Punktes, bei dem $R_p/T = \Delta \eta$ durch den Nullwert geht.

Solange $d p / d T$ positiv ist, ist das Glied $2 \frac{d_p \Delta v}{d p} \left(\frac{d p}{d T}\right)$ der Gleichung (2) negativ, sowie $d p / d T$ negativ wird, wird es positiv. Es wirkt also dieses Glied, sowie $\Delta \eta$ negativ wird, dahin, den negativen Wert $d^2 p / d T^2$ und damit auch die Krümmung der Kurve zu verkleinern. In der Tat steigt die Umwandlungskurve der Eisart I′ und III′ mit sinkender Temperatur schneller zu höheren Drucken an, als sie zu kleineren Drucken fällt.

Digitized by Google

V. Die Schmelzkurven.

1. Die Methoden zur Bestimmung der Koordinaten der Gleichgewichtskurven.

Im Kap. IV, 3 haben wir gesehen, daß bei der Änderung des Aggregatzustandes die Eigenschaften der Stoffe sich verschieden verhalten; ein Teil derselben ändert sich diskontinuierlich, ein anderer aber kontinuierlich, wobei allerdings auf ihren Isothermen oder Isobaren Knicke bei Änderung des Aggregatzustandes auftreten. Die praktisch angewandten Methoden benutzen fast ausschließlich diejenigen Eigenschaften, die sich diskontinuierlich ändern.

Bei der Bestimmung der Dampfdruckkurven und der Sublimationskurven hat man zwei Methoden zur Verfügung, die statische und die dynamische. Nach der statischen wird bei unveränderlicher Temperatur der Gleichgewichtsdruck bestimmt. Bedingung hierbei ist, daß beide Phasen des Stoffes vorhanden sind, wovon man sich, wenn der Stoff sich in Glasgefäßen befindet, jederzeit leicht überzeugen kann. Nach der dynamischen Methode wird bei konstantem Druck die Temperatur des Siedens bestimmt. Beide Methoden gründen sich auf die Erfahrung, daß bei Änderung des Volumens oder des Wärmeinhaltes eines aus zwei Phasen bestehenden Einstoffsystems für einen bestimmten T-Wert p einen unveränderlichen Wert hat, daß also beim Übergang in den anderen Aggregatzustand das Volumen und der Wärmeinhalt sich diskontinuierlich ändern.

Bei der Bestimmung der Schmelz- und Umwandlungskurven ist man, da es sich hier um die Durchmessung der Kurven in sehr weitem Druckgebiet handelt, auf druckfeste und daher undurchsichtige Gefäße angewiesen. Vor allem kommen hier in Betracht die Methoden, die sich auf die diskontinuierliche Änderung des Volumens beim Übergang der einen Phase in die andere gründen; in zweiter Linie erst die, welche die diskontinuierliche Änderung des Wärmeinhaltes benutzen. Praktisch kaum von Bedeutung sind gewesen Versuche von Amagat[1] und Wahl[2], das Schmelzen und Kristallisieren durch ein Glasfenster im Stahlgefäß zu beobachten; immerhin kann man solche Fenster herstellen, die Drucke bis zu 2000 kg/cm² aushalten.

---

[1] *Compt. rend.* **105**, 165 (1887).

[2] W. Wahl, *Z. phys. Chem.* **83**, 708 (1913).

Digitized by Google

Die Bestimmung der Koordinaten auf Grund der Volumenänderung beim Schmelzen läßt sich auf zweierlei Weise ausführen, durch Temperaturänderung des Stoffes (bei fast unverändertem Volumen) unter Beobachtung der hierbei eintretenden Druckänderungen oder durch Beobachtung der Druckänderungen, die einer willkürlichen Druckänderung infolge von Kristallisation oder Schmelzen folgen, bei unveränderter Temperatur. Bei der Ausführung der Bestimmungen nach der ersten Methode verfährt man in folgender Weise. Man bringt den in einem Stahlzylinder eingeschlossenen Stoff in ein geeignetes Bad, dessen Temperatur man mit fast konstanter Geschwindigkeit steigert, und mißt den Druck im Stoff an einem Manometer, auf das dieser Druck übertragen wird. Dieses Verfahren, nennen wir es das der $p\,T$-Kurven[1], gibt am schnellsten eine Übersicht über die Zustandsänderungen innerhalb eines weiten Zustandsfeldes. Da die Temperatur des Bades mit der des Stoffes im Stahlzylinder nicht übereinstimmt, haben die Resultate nur einen orientierenden Charakter. Durch Verringerung der Erwärmungsgeschwindigkeit des Bades und der Menge des Stoffes kann man den Unterschied zwischen der Badtemperatur und dem Innern des Stahlzylinders verkleinern und dadurch das Verfahren präziser gestalten. Die Anwendung dieses Verfahrens empfiehlt sich zur ersten Orientierung, besonders bei Temperaturen über 100° und unter 0°, und dann in Fällen, bei denen die Volumenänderung klein ist. Es hat den Vorteil, neben den Koordinaten der Gleichgewichtskurve einen Wert der Volumenänderung zu geben.

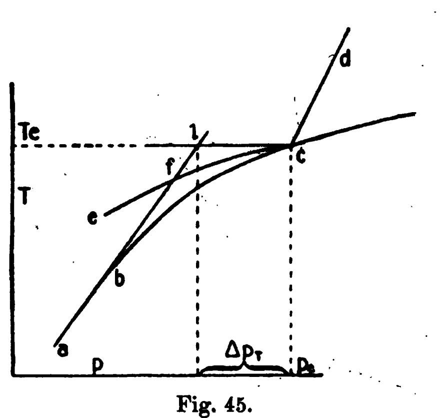


Fig. 45.

Bei der Aufnahme einer $p\,T$-Kurve ändert sich der Druck, solange die ganze Menge des Stoffes kristallisiert ist, auf der Linie ab (Fig. 45). Tritt das Schmelzen ein, so wächst die Druckzunahme bei gleicher Temperatursteigerung. Bei hinreichend langsamer Temperatursteigerung erreicht die $p\,T$-Linie fast die Schmelzkurve des reinen Stoffes $e\,c$ im Momente des vollständigen Schmelzens;

[1] *Z. phys. Chem.* **80**, 743 (1912).

Digitized by Google

von hier an wächst der Druck erheblich langsamer auf der Linie $c\,d$. Die durch das Schmelzen verursachte Druckänderung $\Delta\, p_T$ kann man leicht finden, wenn man $a\,b$ geradlinig verlängert und durch c eine Parallele zur p-Achse legt. Die Linie $l\,c$ gibt dann die gesuchte Druckänderung $\Delta\, p_T$.

Die der Drucksteigerung $\Delta\, p_T$ entsprechende Volumenänderung kann ermittelt werden, wenn man das den Stoff enthaltende Gefäß mit einem Zylinder verbindet, in dem durch einen dicht schließenden Kolben der Druck um $\Delta\, p_T$ erhöht werden kann. Beträgt die Kolbenverschiebung pro 1 kg Druckerhöhung $\Delta\, s / \Delta\, p$ und ist q der Querschnitt des Kolbens, so ist die gesuchte Volumenänderung:

$$\Delta\, v_T = \Delta p_T \frac{\Delta s}{\Delta p} \cdot q\,.$$

Dieses $\Delta\, v_T$ gilt nicht für konstanten Druck, sondern für einen Druck, der während des Schmelzens von $p_1 - \Delta\, p_T$ auf p_1 wächst, unterscheidet sich also von dem $\Delta\, v_{p,T}$, das in der Formel von Clausius-Clapeyron auftritt. Zwischen beiden besteht die Beziehung:

$$\Delta\, v_{p,T} = \Delta\, v_T - \Delta p_T \frac{d_T v''}{d p}\,,$$

wo $d_T v'' / d\, p$ die Kompressibilität der Schmelze bezeichnet, für die auch ein angenäherter Wert eingeführt werden kann.

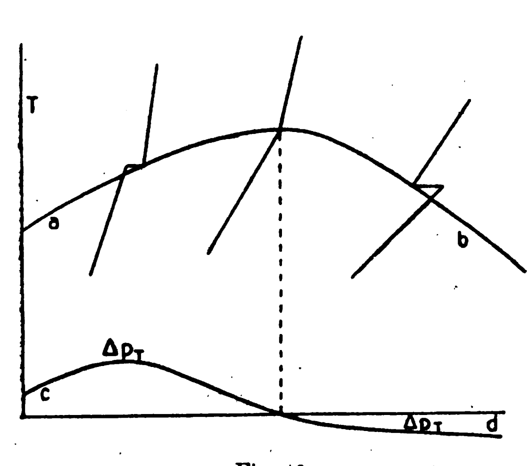


Fig. 46.

Die Anwendung dieser Methode auf die Bestimmung des Verlaufs einer Gleichgewichtskurve in der Nähe ihrer Maximaltemperatur erläutert Fig. 46, $a\,b$ ist die Gleichgewichtskurve. Die $p\,T$-Linien sind mit dem durch Konstruktion gefundenen Mittelstück gezeichnet. Auf der $p\,T$-Linie, die durch das Maximum der Gleichgewichtskurve geht, verschwindet das Stück Δp_T, die Richtung der $p\,T$-Linie vor dem Schmelzen ist aber eine andere als nach dem Schmelzen. Die Linie $c\,d$ gibt die Abhängigkeit der Δp_T-Werte vom Druck an.

Digitized by Google

Nach der zweiten Methode arbeitet man bei unveränderlicher Badtemperatur. Der Stoff wird durch Steigerung der Badtemperatur im kristallisierten Zustande in die Nähe seiner Schmelzkurve gebracht und durch Druckerniedrigung wird etwa die Hälfte desselben geschmolzen, um den Einfluß geringer Beimengungen möglichst zu verkleinern. Hierbei stellt sich von selbst ein Druck her, der dem Gleichgewichtsdruck der Temperatur des Stoffes entspricht, die aber, wenn nicht lange genug gewartet wird, infolge des Schmelzens unterhalb der Badtemperatur liegt. Um den Gleichgewichtsdruck zwischen zwei Grenzdrucke beim Schmelzen und beim Kristallisieren einzuschließen, wird der Druck erhöht und sein Zurückfallen bis zu einem fast unveränderlichen Werte beobachtet. Durch Wiederholung der willkürlichen Druckänderungen, aber in kleinerem Betrage als zuvor, gelingt es dann zu Enddrucken nach einer Drucksteigerung oder Druckverkleinerung zu gelangen, die sich nur um wenige kg unterscheiden. Fig. 47 illustriert dieses Verfahren der Auffindung des Gleichgewichtsdruckes für Kohlensäure und Naphthalin. Dieses Verfahren ist besonders geeignet zur genaueren Feststellung der Koordinaten der Gleichgewichtskurven; in dieser Weise hat auch Bridgman bis zu Drucken von 12000 kg/cm² gearbeitet.

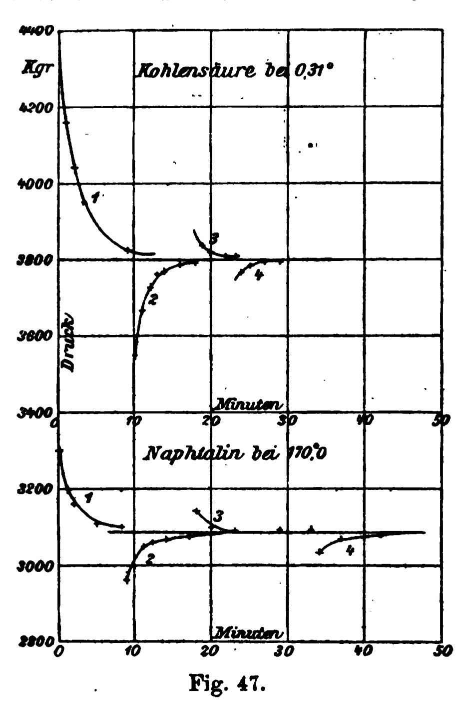


Fig. 47.

Wenn die maximale lineare Kristallisationsgeschwindigkeit unter 1 mm/sec liegt, so kristallisieren manche dieser Stoffe bei sehr geringen Unterkühlungen so langsam, daß diese Methode praktisch nicht mehr ausführbar ist. Dann gibt die Methode der $p\,T$-Kurven den Verlauf der Schmelzkurve am besten wieder, allerdings verschieben sich ihre Koordinaten bei dieser Art der Bestimmung leicht um einige Zehntelgrade zu höheren Temperaturen, wenn die Erhitzungsgeschwindigkeit nicht besonders klein gewählt wird.

Digitized by Google

Bei sehr kleinen Volumenänderungen, also in der Nähe der maximalen Schmelztemperatur, kann man auch die Temperatur des Gemenges von Kristallen und Schmelze direkt messen, indem man ein Thermoelement in dasselbe einführt. Die Art der Einführung des Thermoelementes in den Stahlzylinder gibt Fig. 48 an. Durch den Ebonitkonus *c* wurden die konischen Stücke *a* und *b* aus dem Material der Drähte des Thermoelementes geführt. Das Verschlußstück *d d d d* wird durch eine Schraube an das Widerlager bei *e e* gepreßt. Wenn die eine Lötstelle des Thermoelementes in zum Teil geschmolzenem Glaubersalz im Druckzylinder sich befindet, die andere in ebenfalls zum Teil geschmolzenem Glaubersalz beim Druck $p = 1$ kg, und der Druck im Zylinder erhöht wird, so erhält man einen Thermostrom, der anzeigt, daß die Temperatur des gepreßten Glaubersalzes steigt, überschreitet aber die Drucksteigerung 500—600 kg, so beginnt die Temperatur des gepreßten Glaubersalzes zu fallen, und sinkt bei 3000 kg/cm² um etwa 2° unter die des ungepreßten. Auch bei schneller Drucksteigerung in einer Minute um etwa 3000 kg ändert sich die Temperatur in dieser Weise. Das Gleichgewicht zwischen den Kristallen und der Schmelze stellt sich also sehr schnell ein. Innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen gibt dieses Verfahren dieselben Resultate wie andere Methoden.

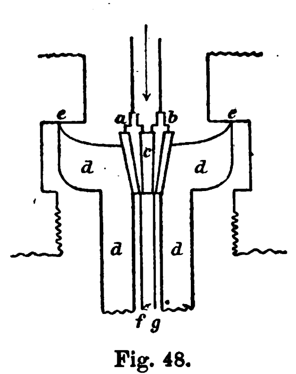


Fig. 48.

Ein viertes Verfahren ist zu Demonstrationsversuchen zuerst von Mousson[1] angewandt worden und vom Verfasser[2] zu Messungen allerdings mehr orientierenden Charakters bei besonders hohen Drucken bis 10000 kg/cm² angewandt worden. Dieses Verfahren beruht darauf, daß beim Schmelzen ein fester Körper, der zuvor in dem zu untersuchenden Stoff eingefroren war, beweglich wird und daß man daher beim Umkippen des Stahlzylinders seinen Stoß gegen die Wand des Stahlzylinders, in dem der betreffende Stoff mit dem Fallstift eingeschlossen ist, hören kann. Die Resultate dieser Versuche zeigten, daß über 4000 kg/cm² die Krümmung der Schmelzkurven viel kleiner wird als sie unter 4000 kg ist. Ein Resultat, das durch die genaueren Messungen von Bridgman über 4000 kg bestätigt wurde.

[1] *Pogg. Ann.* **105**, 105 (1858).

[2] *Kristallisieren und Schmelzen.* 1903. S. 92 ff.

Digitized by Google

Bestimmung der Schmelzpunkte bei gewöhnlichem Druck.

Der Schmelzpunkt ist die Temperatur, bei der unter dem gewöhnlichen äußeren Druck von 1 kg/cm² die Kristalle eines chemisch einheitlichen Stoffes im Gleichgewicht mit ihrer Schmelze sind. Dieser praktisch wichtige Punkt ist vom Tripelpunkt verschieden, und liegt in der Regel um 0.02° höher als der Tripelpunkt. Beim Wasser und Wismut liegt er ein wenig tiefer als der Tripelpunkt, und zwar beim Wasser um etwa 0.0086°.

Das am häufigsten angewandte Verfahren der Schmelzpunktsbestimmung gründet sich auf die diskontinuierliche Änderung der inneren Reibung beim Schmelzen und wird zur Identifizierung verschiedener leicht schmelzbarer Präparate benutzt. Entweder bringt man in ein Röhrchen einige Kriställchen, befestigt das Röhrchen am Thermometer und erwärmt unter Rühren des Bades, oder man saugt ein Tröpfchen der Schmelze in ein Kapillarrohr, verschließt dieses an dem Ende, das mit der Schmelze nicht in Berührung kam, und verfährt wie zuvor. Beim Schmelzen drängt die eingeschlossene Luft die Schmelze in die Höhe. Nach H. Landolt[1] ergeben diese Methoden um einige Zehntelgrade schwankende und höhere Schmelzpunkte als das Verfahren, in einem Gemenge von Schmelze und Kristallen (mindestens 20 g) bei Wärmezuleitung und -ableitung die Temperatur mit einem Thermometer direkt zu messen.

Bei höheren Temperaturen, bei denen die Beschaffung geeigneter durchsichtiger Bäder auf Schwierigkeiten stößt, und bei denen die Körper zu leuchten beginnen, wodurch Veränderungen in ihnen schwer zu erkennen sind, ist das gewöhnlich angewandte Verfahren der Schmelzpunktsbestimmung die Aufnahme von Abkühlungskurven. Dieses Verfahren gründet sich auf die diskontinuierliche Änderung des Wärmeinhaltes beim Schmelzen. Bei der Abkühlung wird beim Eintritt der Kristallisation die in der Schmelze vorhandene Schmelzwärme frei, wodurch die Abkühlung eine Zeitlang gehemmt wird. In die Schmelze wird ein geeigneter thermometrischer Apparat eingeführt und die Temperatur nach gleichen Zeitintervallen beobachtet. Die Kurve 1, Fig. 49, ist eine Abkühlungskurve, die Kurve 2 eine Erhitzungskurve desselben Stoffes. Wenn die Wärmeleitfähigkeit des thermometrischen Apparates gut ist und die Abkühlungs- und Erhitzungsgeschwindigkeit nicht zu groß sind, so liegen die Haltepunkte auf beiden Kurven

[1] *Z. phys. Chem.* 4, 389 (1889).

Digitized by Google

bei derselben Temperatur, sonst können sie bei zwei verschiedenen Temperaturen liegen. Die Form der Abkühlungskurve ist nicht ganz dieselbe wie die der Erhitzungskurve, was durch die Verschiedenheit der Bedingungen, unter denen einmal der Vorgang der Kristallisation, das andere Mal der des Schmelzens verläuft, bedingt ist. An das Stück unveränderlicher Temperatur schließt sich auf der Abkühlungskurve ein zur Zeitachse konkav gekrümmtes Stück, an das sich im Wendepunkt *a* ein konvex gekrümmtes Stück anschließt. Der Grund hierfür ist, daß während der Kristallisation durch Wärmeabfuhr durch die Tiegelwände und den thermometrischen Apparat sich Kristallkrusten um die Tiegelwandungen und Thermometer bilden, wodurch die Berührungsschicht zwischen der Schmelze und den Kristallen von dem Thermometer abrückt. Infolgedessen beginnt das Thermometer zu sinken. Der letzte Rest der Schmelze kristallisiert bei der Temperatur des Wendepunktes, von dem an die Abkühlung in normaler Weise vor sich geht. Verlängert man diesen Teil der Kurve, bis er die Verlängerung des horizontalen Teiles der Kurve schneidet, so gibt uns der Abstand dieses Schnittpunktes von dem Zeitpunkt des Beginns der Kristallisation, die Zeitdauer der Kristallisation, ein Maß für die Schmelzwärme.

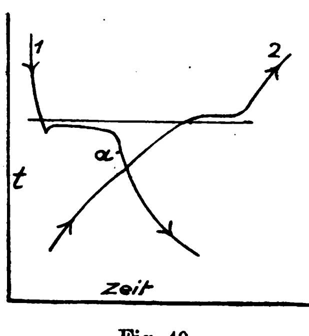


Fig. 49.

Vergleicht man nämlich die Zeitdauer der Haltepunkte verschiedener Stoffe mit angenähert gleichen Schmelzpunkten, so verhalten sich diese Zeiten wie die Schmelzwärmen, vorausgesetzt, daß man die Abkühlungskurven für gleiche Mengen der Stoffe unter sonst gleichen Abkühlungsbedingungen ausgeführt hat.

Wenn vor Eintritt der Kristallisation eine Unterkühlung der Schmelze eintritt, so steigt nach dem Eintritt der Kristallisation die Temperatur, die unter den Schmelzpunkt gesunken ist, auf diesen und erhält sich hier einige Zeit unverändert, Kurve 1, Fig. 49. Bedingung hierfür ist ein nicht zu geringer Betrag der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit bei nicht zu großer Abkühlungsgeschwindigkeit. Wenn die maximale lineare Kristallisationsgeschwindigkeit unter 3—4 mm pro Minute sinkt, dann reicht bei normaler Abkühlungsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit der Wärmeentwicklung nicht hin, um die Temperatur auf die des Schmelzpunktes

Digitized by Google

zu heben, und dann bildet sich an Stelle des Haltepunktes ein Maximum aus, dessen Temperatur immer unter der des Schmelzpunktes liegt. Auf der Erhitzungskurve 2, Fig. 49, fehlt natürlich die für die Unterkühlung charakteristische Erscheinung. Die Unterkühlung und ihr Betrag kehren bei manchen Stoffen so regelmäßig wieder, daß man verschiedene dieser Stoffe an der Form ihrer Abkühlungskurven, der Temperatur und der Zeitdauer ihrer Haltepunkte erkennen kann.

Wenn die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit beim Schmelzpunkt besonders klein ist, was nur bei Stoffen vorkommt, deren maximale K. G. unter 2 mm pro Minute liegt, so kann es auch vorkommen, daß auf der Abkühlungskurve eine Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit infolge der Kristallisation gar nicht zu bemerken ist, oder daß sie zu Temperaturen tief unterhalb des wirklichen Schmelzpunktes verschoben ist. Auf der Erhitzungskurve kann dann die Verzögerung des Temperaturanstieges bei einer Temperatur merklich oberhalb des Schmelzpunktes liegen. Die Bestimmung der wahren Gleichgewichtstemperatur ist dann auf Grund von Abkühlungs- und Erhitzungskurven nicht möglich. Es sind dann andere Methoden zu wählen, die im Kapitel: Überhitzung von Kristallen, begründet sind.

2. Die Bestimmung der Volumenänderung Δv beim Schmelzen.

Bestimmt man für die Masseneinheit eines Stoffes eine Volumenisobare, deren Druck größer als der des Tripelpunktes ist, so tritt auf ihr im Schmelzpunkt eine diskontinuierliche Änderung des Volumens ein. Dasselbe gilt für eine Volumenisotherme beim Schmelzdruck. Die realen Stoffe zeigen hiervon mehr oder weniger große Abweichungen, weil sie Beimengungen enthalten, die die Schmelztemperatur erniedrigen und den Schmelzdruck erhöhen, wodurch die Volumenänderung beim Schmelzen eine kontinuierliche wird.

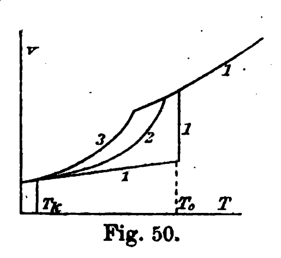


Fig. 50.

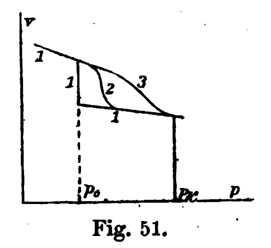


Fig. 51.

In den Diagrammen Fig. 50 und Fig. 51 gelten die Isobaren 1, 2 und 3 und die Isothermen 1, 2, 3 für den Vorgang der Schmelzung eines kristallisierten Stoffes, der verschiedene Bei-

Digitized by Google

mengungen eines anderen Stoffes enthält. Die Kurven 1 beziehen sich auf den ideal reinen Stoff, die Kurven 2 und 3 auf denselben Stoff mit wachsender Menge von Beimengungen.

Die Isobaren und Isothermen der reinen Flüssigkeit fallen mit denen der Flüssigkeit, die Beimengungen enthält, auf diesen Diagrammen zusammen, weil die Differenzen ihrer Ordinaten im Vergleich zur großen Volumenänderung beim Schmelzen verschwinden. Die Ausdehnungskoeffizienten $d_p v'/d T$ und die Kompressibilitäten $d_T v'/d p$ der Flüssigkeiten werden durch kleine Zusätze nur wenig beeinflaßt. Anders liegen aber die Verhältnisse in dieser Hinsicht bei dem Kristallisierten, wenn der Zusatz sich in den Kristallen nicht löst. Dann würden sich bei der Kristallisation zuerst die Kristalle des im Überschuß vorhandenen Stoffes ausscheiden, wobei anfangs die Temperatur sehr langsam, entsprechend der wachsenden Konzentration sinkt, solange die Menge des Flüssigen erheblich ist; später, wenn die Menge des Flüssigen klein geworden ist (dieselbe wird zwischen den Kristallen nicht sichtbar sein), wird die Temperatur schneller sinken, bis der Kryopunkt k für die Lösung des Zusatzes erreicht ist. Bei Temperaturen unterhalb des Kryopunktes k wird sich der Ausdehnungskoeffizient $d_p v''/d T$ bei geringen Beimengungen nur wenig vom wahren $d_p v''/d T$ des reinen kristallisierten Stoffes unterscheiden und bei Drucken oberhalb des Kryopunktes k wird dasselbe für die Kompressibilität gelten. Im Schmelzgebiet (T_k, T_o) und (p_k, p_o) werden aber die Ausdehnungskoeffizienten und Kompressibilitäten des kristallisierten Stoffes zu groß ausfallen, weil in sie die Volumenvergrößerung bei der Schmelzung eines Teiles der Kristalle und der Bildung der Lösung mit eingeht. Die Erfahrung lehrt: je geringer die Menge der absichtlich zugefügten Zusätze ist, oder je reiner der Stoff durch wiederholtes Umkristallisieren geworden ist, desto steiler verlaufen die Isobaren und Isothermen während der Schmelzung. Schließlich wird die Schmelzung des absolut reinen Stoffes bei einer bestimmten Temperatur bzw. einem bestimmten Druck vor sich gehen ohne eine auffallende Vergrößerung der Quotienten $d_p v''/d T$ und $d_T v''/d p$ des fälschlich für durchweg kristallisiert gehaltenen Stoffes. Einem solchen Stoff sind die Isobaren und Isothermen (1, 1, 1) eigentümlich; diese geben die scharfe Diskontinuität der Volumenänderung beim Schmelzen wieder.

Ganz analoge Verhältnisse findet man auf der Wärmefläche, welche die Wärmemengen zur Erwärmung der Masseneinheit des

Digitized by Google

Stoffes unter konstantem Druck bei Leistung äußerer Arbeit gibt. Man braucht in den beiden vorigen Diagrammen nur das Volumen v durch die Wärmemenge Q_p zu ersetzen, dann wird dem Quotienten $d_p v/dT$ der Quotient $d_p Q/dT = c_p$, die spezifische Wärme bei konstantem Druck, und dem Quotienten $d_T v/dp$ der Quotient $d_T Q_p/dp$ entsprechen. Auch hier ist der Zuwachs des Wärmeinhalts beim Schmelzen, der gleich ist der Schmelzwärme r_p, für einen chemisch homogenen Stoff diskontinuierlich, und c_p'', die spezifische Wärme des Kristallisierten, nimmt für solche Stoffe nicht besonders schnell mit der Annäherung an die Schmelztemperatur zu. Ist aber der Stoff chemisch nicht homogen, so wird, wenn man das Kristallisierte zur Bestimmung der spezifischen Wärme bis in das Schmelzgebiet $T_o T_k$ hinein erwärmt, ein Teil schmelzen und dem Kalorimeter, dessen Temperatur unterhalb T_k liegt, diesen Teil der Schmelzwärme abgeben, wodurch die spezifische Wärme c_p'' scheinbar sehr erheblich vergrößert werden kann, da häufig die Schmelzwärme hundertmal so groß ist wie c_p''. Läßt man dieses außer acht, so findet man zu große spezifische Wärmen des Kristallisierten und zu kleine Schmelzwärmen. So hat L. Brunner[1] für einige Stoffe die spezifische Wärme c_p'' des Kristallisierten sogar größer gefunden als die der Schmelze; durch eine Untersuchung von A. Bogojawlensky hat sich dann erwiesen, daß diese Abweichungen in der Tat bei der weiteren Reinigung der Präparate schwinden.

Indem man nicht genügend auf die chemische Homogenität der zu untersuchenden Stoffe geachtet hat, ist man betreffs der Volumen- und Energieänderungen beim Schmelzen in Irrtümer verfallen, die für die Auffassung des Vorganges des Schmelzens oder Kristallisierens von nicht günstigen Folgen gewesen sind.

Man hat geglaubt, auch hier von einer gewissen Kontinuität, die nach berühmten Mustern bei der Verdampfung eine Rolle spielt, sprechen zu dürfen, und in vielen Lehrbüchern sind die Volumenisobaren zweifellos nicht homogener Stoffe als typisch für chemisch homogene aufgeführt. Überhaupt sucht man gewöhnlich eher auf die kontinuierliche Änderung des Volumens bei der Schmelzung, sei es durch Wort oder Bild, hinzuweisen, als zu betonen, daß diese nur bei nicht genügender Homogenität des Stoffes scheinbar eintreten muß, und daß alle Beobachtungen darauf deuten, daß beim

[1] L. Brunner, *Berichte der Deutschen chem. Ges. zu Berlin* **27**, 2102 (1894).

Digitized by Google

homogenen Stoff die Schmelzung durch eine strenge Diskontinuität nicht nur der Volumenfläche, sondern auch der Flächen aller anderen Eigenschaften kenntlich gemacht wird. Kurven wie die Isobaren 3 (Fig. 50 und 51) müssen den Eindruck einer gewissen Kontinuität des Schmelzens hervorbringen, wenn eben nicht hinzugefügt wird, daß in solchen Fällen das Kristallisierte und seine Schmelze nicht bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewichte sind, sondern in einem Temperaturintervall, und daß im Schmelzgebiet $T_k - T_o$ die Menge der Schmelze sich außerordentlich ändert und mit ihr auch die Konzentration der Beimengungen in der Lösung.

a) *Die Eliminierung des Einflusses von Beimengungen auf den Schmelzpunkt.*

Der Einfluß der Beimengungen erschwert nicht nur die genaue Feststellung der Form und Lage der Volumen- und Wärmeflächen und der von ihr abhängigen Werte Δv, r_p, $d_p v''/dT$, $d_T v''/dp$ und c_p'', sondern übt auch auf die Koordinaten der Schmelzkurven einen Einfluß aus, der die Feststellung derselben ebenfalls erheblich erschwert. Durch den Einfluß der Beimengungen wird die Temperatur, bei der ein chemisch homogener Stoff vollständig schmilzt, zu einem Temperaturintervall und dementsprechend der bestimmte Schmelzdruck ebenfalls zu einem Intervall von Schmelzdrucken.

Es ist bekannt, daß die so zahlreich bestimmten Schmelzpunkte für verschiedene Präparate eines und desselben Stoffes häufig um einige Grade, also um bedeutend mehr voneinander differieren, als nach der thermometrischen Genauigkeit der Verfahren der Schmelzpunktsbestimmungen zu erwarten wäre. Der höchste Schmelzpunkt entspricht dem reinsten Präparat, wenn die Beimengungen sich in den Kristallen des Stoffes nicht lösen. Man kann aber auch auf folgendem Wege für ein Präparat, das nicht frei von Beimengungen ist, den richtigen Schmelzpunkt bestimmen.

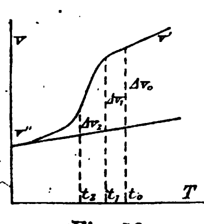


Fig. 52.

Der Abstand der verlängerten Isobare v'' des Kristallisierten Fig. 52 und der Isobare v' der Schmelze gibt in der Nähe der wahren Schmelztemperatur t_0 die Volumenänderung beim Schmelzen des reinen Stoffes Δv_0 mit hinreichender Annäherung. Die Abstände des Teiles der Kurve, der sich auf ein Gemenge von Kristallen und Schmelze bezieht, von den verlängerten Isobaren

Digitized by Google

des Kristallisierten sind proportional der Menge des Geschmolzenen. Infolgedessen ist für die Gefrierpunktserniedrigungen $t_0 - t_1$ und $t_0 - t_2$ die Konzentration der Lösung im Gleichgewicht mit den Kristallen $x \Delta v_0/\Delta v_1$ und $x \Delta v_0/\Delta v_2$, wenn x die Konzentration in Grammolekülen der Beimengungen in der Gesamtmenge bezeichnet. Ist die Gefrierpunktserniedrigung proportional der Konzentration, so folgt

$$\frac{t_0 - t_1}{x\frac{\Delta v_0}{\Delta v_1}} = \frac{t_0 - t_2}{x\frac{\Delta v_0}{\Delta v_2}}$$

und

$$t_0 = \frac{t_1 \Delta v_1 - t_2 \Delta v_2}{\Delta v_1 - \Delta v_2}.$$

Man braucht nur ein Dilatometer (Fig. 53), für das ein Skalenteil nicht mehr als 0.01 bis 0.005 des Gesamtvolumens beträgt, mit Quecksilber und dem zu untersuchenden Stoff zu füllen, und das Dilatometer nebst einem empfindlichen Thermometer in einem Bade langsam zu erwärmen, um sechs Punkte auf der Volumenkurve zu erhalten, je zwei, wenn alles kristallisiert und alles geschmolzen, und zwei für die Kristalle im Gleichgewicht mit ihrer Schmelze. Um für Herstellung des Gleichgewichts Sorge zu tragen, rührt man durch Neigen des Dilatometers den Inhalt desselben mittels des Quecksilbers in demselben gründlich durch und erhält die Temperatur einige Zeit konstant. Das Übertreten der Schmelze ins Dilatometerrohr wird durch ein Bündelchen Eisendraht, das man in das Dilatometerrohr bis in seine Umbiegung bei a schiebt, verhindert. Die Werte von Δv, in Skalenteilen ausgedrückt, können in die Rechnung eingeführt werden. Man wählt zur Bestimmung von Δv_1 und Δv_2 am besten Temperaturen, bei denen ungefähr die Hälfte und fast alles geschmolzen ist. Aus der Differenz $t_0 - t_1$ kann dann die Menge der Beimengungen in Gramm-Molekülen auf Grundlage der Formel von Raoult-van't Hoff berechnet werden. Wie die Versuche von Frl. V. Ssobolewa[1] zeigten, erhält man in dieser Weise die wahren Schmelzpunkte des ideal reinen Stoffes mit einem Fehler von $\pm 0.1^0$, indem man käufliche Präparate oder solche, denen absichtlich Beimengungen zugefügt sind, untersucht.

a

Fig. 53.

Bei der Bestimmung der Schmelzpunkte unter höheren Drucken hat man vor allem darauf zu achten, daß sich die Schmelz-

[1] V. Ssobolewa, *Z. phys. Chem.* 42, 75 (1903).

Digitized by Google

punkte auf dasselbe Verhältnis der Menge des Kristallisierten und Geschmolzenen beziehen. Da einem Schmelzintervall von 2°, wie es bei käuflichen Präparaten nicht selten vorkommt, eine Änderung des Schmelzdruckes von 100—400 kg pro 1 qcm entspricht, so ist es notwendig, bei der Schmelzdruckbestimmung bei konstanter Temperatur mindestens die Hälfte des Stoffes zu schmelzen, um sich von dem großen Einfluß der Beimengungen bei kleineren Mengen des Geschmolzenen möglichst frei zu machen. Führt man dann zwei Bestimmungen, z. B. für die halbe Menge geschmolzen und für $^3/_4$ der Menge geschmolzen aus, so gibt die Differenz dieser Schmelzdrucke ein Kriterium über den Einfluß der Inhomogenität des Präparates auf die Werte der Schmelzdrucke.

Erniedrigt man den Druck über einem Stoff, der vollkommen kristallisiert ist, so tritt bei einem unreinen Präparat das Zurücksteigen des Druckes, verursacht durch Schmelzdilatation, bei höheren Drucken ein, als bei einem reinen Präparat. Es ist dieses Verhalten ein sicheres und sehr empfindliches Kriterium für die Homogenität eines Präparates. Häufig ist es sehr schwierig, sich von einem Stoff ein Präparat zu verschaffen, für das sich die Schmelzdrucke um nur 10—20 kg unterscheiden, wenn das eine Mal $^1/_{10}$, das andere Mal $^9/_{10}$ des Stoffes geschmolzen sind.

Ist das zu untersuchende Präparat chemisch nicht genügend homogen, so hat man es nicht mit einer Schmelzkurve, sondern mit einer Schar derselben zu tun, von denen jede sich auf eine bestimmte Verteilung der Gesamtmenge des Stoffes in beiden Phasen bezieht. Würde man, nicht achtend auf die Menge des Geschmolzenen, Punkte verschiedener Kurven einer solchen Schar als die einer Schmelzkurve ansehen, so würde man zu ganz falschen Ansichten über die Gestalt der wahren Schmelzkurven gelangen.

b) *Die Bestimmung der Volumenänderung beim Schmelzen bei $p = 1$ kg/cm².*

Eine große Schwierigkeit bei der Bestimmung der Δv-Werte verursacht das Entstehen von Hohlräumen zwischen den Kristallen bei ihrer Bildung. Mit dieser Schwierigkeit haben alle Beobachter zu kämpfen gehabt, die diese Bestimmungen im Dilatometer ausführten. Daher wurde eine andere Methode ausgearbeitet, die sich darauf gründet, daß bei sehr langsamer Kristallisation bei einer

Digitized by Google

Temperatur dicht unterhalb des Schmelzpunktes in Röhren von einem Durchmesser unter 1.5 mm das ganze Innere des Rohres von einem Kristallfaden ausgefüllt wird.

Die Grenze zwischen dem Kristallfaden und seiner Schmelze bewegte sich bei diesen Kristallisationen in 24 Stdn. um etwa 10 cm nach dem oberen offenen Ende des Rohres. Hierbei wurden die nicht isomorphen Beimengungen, gelöst in der Schmelze, an das obere Ende des Rohres gedrängt, wodurch die Kristallisation des letzten Restes infolge des Sinkens seines Gefrierpunktes außerordentlich verzögert wurde. Trat diese Verzögerung ein, so konnte dieser Rest leicht aus dem Rohr entfernt werden. Durch Wiederholung der sehr langsamen Kristallisation gelingt es, den Stoff weitgehend zu reinigen und so zu einem zuverlässigen Werte des Volumens des Kristallfadens bei einer Temperatur dicht unterhalb des Schmelzpunkts zu gelangen. Nach der Schwebemethode in Flüssigkeiten, in denen die Kristalle sich nicht lösen, können dann noch einige weitere Punkte der Volumenisobare des Kristalls bestimmt werden. Die Volumenisobare der Schmelze wird auf dilatometrischem Wege ermittelt. Auf diesem Wege erhält man die beiden Volumenisobaren, deren Abstand bei der Schmelztemperatur gleich ist dem gesuchten Δv-Wert pro 1 g des Stoffes. Nach dieser Methode sind von H. Block[1] die Δv-Werte für etwa 30 Stoffe, deren Schmelzpunkte zwischen 30 und 100° liegen, bestimmt worden.

c) *Die Bestimmung der Volumenänderung bei hohen Drucken.*

Zur Bestimmung von Δv bei hohen Drucken hat der Verfasser folgendes Verfahren[2] angegeben. Ein Zylinder mit gut schließendem Kolben wird mit dem Stahlzylinder, in dem sich der Stoff befindet, verbunden, und der Stoff auf einen Zustandspunkt nahe unterhalb der Schmelzkurve gebracht, wobei jedoch der Stoff nicht partiell schmelzen darf. Nachdem der am Manometer abgelesene Druck und die Badtemperatur sich nicht mehr ändern, wird die Stellung des Kolbens an einer Skala auf dem Zylinder abgelesen und der Kolben ein Stück aus dem Zylinder herausgezogen, worauf unter Drucksteigerung das Schmelzen einsetzt. Nachdem der Stoff vollständig geschmolzen ist, was leicht erkannt werden kann, wird der Druck auf den ursprünglichen Wert gebracht und die gesamte

[1] H. Block, *Z. phys. Chem.* 78, 385 (1912).

[2] *Kristallisieren und Schmelzen*, S. 204 und *Ann. d. Phys.* 3, 161 (1900).

Digitized by Google

Kolbenverschiebung Δs bestimmt. Um den schädlichen Einfluß von Verlusten der druckübertragenden Flüssigkeit (Rizinusöl) zwischen Kolben und Zylinder zu eliminieren, schließt man an die Bestimmung von Δs beim Schmelzen die einer Bestimmung von Δs beim Kristallisieren. Wenn in beiden Fällen die Filtrationsverluste dieselben sind, so gibt das Mittel aus den beiden Δs-Werten den wahren Δs-Wert ohne diese Verluste. Beträgt der Querschnitt des Kolbens q cm², so ist $\Delta s \cdot q$ die Volumenänderung der vorhandenen Stoffmenge beim Schmelzen, die noch auf 1 g zu reduzieren ist. Mit einem Ebonitkolben, der an einen Stahlstift mit einem Querschnitt von rund 0.5 cm² geschraubt ist, und der auf der Drehbank in den Stahlzylinder gezwängt wird, kann man bis zu Drucken von 3000 kg/cm² gelangen. Bridgman hat dieselbe Methode bis zu 12000 kg/cm² angewandt, indem er dem Kolben die Form der Fig. 54 gab. Der Kolben P ist 10 cm lang, hat einen Durchmesser von 1.3 cm und besteht aus gehärtetem Chromnickelstahl von Krupp. Er schiebt vor sich den Ring R, aus demselben Material, der auf den Ring C aus weichem Stahl drückt, unter dem die Dichtung B aus Gummi liegt. Durch diese Vorrichtung wird auf die Flächeneinheit der Dichtung C und B ein größerer Druck ausgeübt als auf die Flächeneinheit der Stirnfläche des Kolbens A. Dieses ist die wesentlichste Verbesserung Bridgmans.[1]

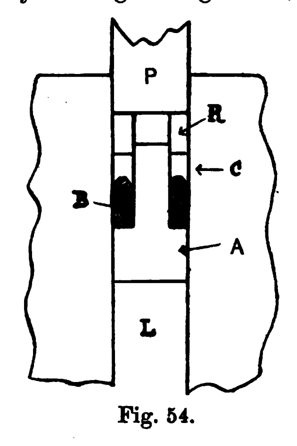


Fig. 54.

Den Druck maß er durch Bestimmung der Widerstandsänderung eines Drahtes, dessen Enden mit dem druckfesten Zylinder und einem in diesen isoliert eingeführten Draht verbunden waren.

Zuerst wurde mit einer Hilfspumpe ein Druck von 1000 kg/cm² im druckfesten Zylinder erzeugt, und dann konnte mit einem Hube der höchste Arbeitsdruck von 12000 kg/cm² erreicht werden, indem durch eine hydraulische Presse der Kolben P in den Zylinder getrieben wurde. Hierbei verschließt schon anfangs der Kolben A die seitliche Bohrung des druckfesten Zylinders, durch die Flüssigkeit zur Erzeugung des Vordruckes gepreßt wurde.

[1] Bridgman, *Proceedings American Acad.* **49**, 627 (1914). Daselbst finden sich genauere Beschreibungen der Verschlußstücke, der Zuführungen isolierter Drähte und anderer Verbesserungen.


Digitized by Google

3. Die Bestimmung der Schmelzwärme.

Die Bestimmung der Schmelzwärme bei gewöhnlichem Druck wird in der Regel in folgender Weise ausgeführt. Die Schmelze wird in einem Kalorimeter abgekühlt, wobei dem Kalorimeter abgegeben werden: 1. der Wärmeinhalt der Schmelze von ihrer Temperatur bis zum Schmelzpunkt, 2. die Kristallisationswärme gleich der Schmelzwärme mit umgekehrten Vorzeichen und 3. der Wärmeinhalt des kristallisierten Stoffes vom Schmelzpunkt bis zur Kalorimetertemperatur. Zur Berechnung der Schmelzwärme müssen also noch die mittleren spezifischen Wärmen des kristallinen und des flüssigen Stoffes ermittelt werden. Man erhält nach Ausführung der Rechnung r_p beim Schmelzpunkt $p = 1$ kg in Kal./g. Bei dieser Methode ist besonders auf die Reinheit der Präparate zu achten, auch ist die Temperatur, bis zu der die Kristalle zur Ermittlung ihrer spezifischen Wärmen erwärmt werden, nicht zu nahe dem Schmelzpunkte zu wählen, damit nicht ein Teil derselben infolge von Beimengungen schmilzt, wodurch ihre spezifische Wärme zu groß und die Schmelzwärme dementsprechend zu klein ausfällt.

Eine elegante Methode zur Bestimmung der Kristallisationswärmen bei Temperaturen unterhalb der des Schmelzpunktes ist von O. Pettersen[1] angegeben. In dünnwandigen Glasröhren wird die unterkühlte Schmelze in ein Quecksilberkalorimeter gebracht und nach Herstellung des Wärmegleichgewichtes geimpft. Bei größerer Kristallisationsgeschwindigkeit wird die Kristallisationswärme schnell dem Quecksilberkalorimeter abgegeben und bei größerer Unterkühlung ist ein partielles Flüssigbleiben des Stoffes nicht zu befürchten. Durch Wiederholung der Bestimmungen bei mehreren möglichst verschiedenen Kalorimetertemperaturen kann die Abhängigkeit der Schmelzwärme von der Temperatur ermittelt und r_p für den Schmelzpunkt extrapoliert werden. Die spezifische Wärme der Kristalle tritt nur als eine geringfügige Korrektionsgröße bei der Berechnung auf. Durch geeignete Dampfbäder kann das Quecksilberkalorimeter auf recht verschiedene Temperaturen gebracht werden.

Bei höheren Drucken ist eine direkte Bestimmung der Schmelzwärme nur für Benzol bis 2000 kg/cm² vom Verfasser[2] ausgeführt worden. Der Stoff wird im kristallinischen Zustande in einem mög-

[1] O. Pettersen, *Berl. Ber.* 1879, S. 1718.

[2] *Kristallisieren und Schmelzen.* 1903. S. 209 u. *Ann. d. Phys.* 3, 165 (1900).

Digitized by Google

lichst leichten Stahlzylinder in das Kalorimeter gebracht und durch Druckerniedrigung sein Schmelzen bewirkt.

Die Hauptmethode zur Bestimmung der Schmelzwärme bei hohen Drucken ist eine indirekte. Wenn die Koordinaten der Schmelzkurve festgelegt und die Δv-Werte bestimmt sind, so läßt sich R_p, die Schmelzwärme in mechanischem Maß, kg·cm pro 1 g Stoff, in folgender Weise ermitteln. In der Formel $\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v T}{R_p}$, sind Δv und T bekannt, und für verschiedene T Werte kann dT/dp aus der Schmelzkurve ermittelt werden, entweder auf Grund einer Interpolationsformel mit gutem Anschluß an die gefundenen Koordinaten der Schmelzkurve, oder durch folgende geometrische Konstruktion. Zu einer Sehne der Kurve wird eine Parallele gelegt, welche die Schmelzkurve tangiert. Die Temperatur des Tangentialpunktes und der aus der Lage der Sehne sich ergebende dT/dp-Wert werden dann nebst dem zugehörigen Wert von Δv in die Formel eingeführt, worauf sich der Wert von R_p ergibt. Dieses Verfahren gibt Werte der Schmelzwärme, die genauer sind als ihre direkt ermittelten Werte.

4. Die Koordinaten der Schmelzkurven.

Die ersten Versuche zur Bestimmung der Richtung der Schmelzkurven im Tripelpunkte rühren von R. Bunsen[1], W. Thomsen[2], Hopkins[3], Ferche[4] und Visser[5] her. Bei diesen Versuchen kam es darauf an, qualitativ und quantitativ die Forderungen der Gleichung von Clausius-Clapeyron zu prüfen, also zu zeigen, daß der Schmelzpunkt der Stoffe, die unter Volumenvergrößerung schmelzen, durch wachsenden Druck erhöht wird und daß bei den Stoffen, die unter Volumenverkleinerung schmelzen, wie Eis, der Schmelzpunkt durch wachsenden Druck erniedrigt wird. Erst nach Entwicklung der Experimentierkunst bei höheren Drucken gelang es Amagat[6] und Barus[7] die Schmelzkurven bis zu Drucken über 1000 kg/cm² zu verfolgen. Amagat beobachtete die Kristallisation

---

[1] *Pogg. Ann.* **81**, 153 (1850).
[2] *Pogg. Ann.* **81**, 163 (1850).
[3] *Athenaeum* 1854, 1207.
[4] *Wied. Ann.* **44**, 265 (1891).
[5] *Rec. Pays-Bas* **12**, 101 (1893).
[6] *Compt. rend.* **105**, 165 (1887).
[7] *Bullet. Geol. Survey* Nr. 96 (1892).

Digitized by Google

des CCl_4 durch ein Glasfenster in einem Stahlzylinder, und Barus bestimmte die Volumenänderungen beim Schmelzen des Naphthalins nach folgender Methode. Die Form des Dilatometers, dessen sich Barus bediente, hatte die der Fig. 55. Der zu untersuchende Stoff wird in den ring-zylindrischen Raum über Quecksilber gebracht; über dem Quecksilber befindet sich eine $ZnSO_4$-Lösung, in die eine Zn-Elektrode taucht. Die Drähte *d* und *b* werden durch die Wand des Stahlzylinders geführt, in dem sich das Dilatometer befindet. Aus dem elektrischen Widerstande kann auf die Lage des Quecksilbermeniskus *a* geschlossen und dadurch das Volumen des zu untersuchenden Stoffes bestimmt werden.

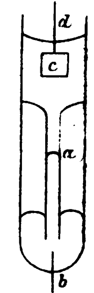


Fig. 55.

Zu ganz unmöglichen Resultaten gelangten Damien[1] und Demerliac[2], deren Irrtümer früher[3] dargelegt wurden. Der Verfasser bestimmte für etwa 40 Stoffe den Verlauf ihrer Schmelzkurven bis zu 3000 kg/cm², deren Koordinaten zusammenfassend im Buche „Kristallisieren und Schmelzen" 1903 veröffentlicht wurden. Diese Stücke der Schmelzkurven ließen sich zum größten Teil durch eine der gebräuchlichsten Interpolationsformeln weitergeben, nämlich durch die Formel: $\Delta t = a p - b p^2$, wo Δt die zum Druck p gehörige Schmelzpunktserhöhung bezeichnet.

Sämtliche Schmelzkurven krümmen sich in der erwarteten Weise, konkav zur p-Achse. Außerdem wurden die Δv-Werte nach der beschriebenen Methode bestimmt und ihre erhebliche Abnahme mit steigender Temperatur auf der Schmelzkurve festgestellt. Durch direkte Bestimmung der Schmelzkurve des Benzols bis 2000 kg/cm² ergab sich, daß R_p sich auf der Schmelzkurve nicht merklich ändert, und durch indirekte Bestimmung aus der Gleichung: $\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v T}{R_p}$ ergab sich für R_p im allgemeinen dasselbe Resultat. Für die Abhängigkeit der Δv-Werte von den p- und T-Werten der Schmelzkurve kamen in Betracht die Interpolationsformeln:

$$\log \Delta v = \log \Delta v_{p=0} - a p$$
$$\Delta v = \alpha - \beta (T - T_0)$$
$$\Delta v \,.\, T = A - B (T - T_0)$$
$$\Delta v T = A_1 - B_1 p \ ,$$

[1] *Compt. rend.* **108**, 1160 (1889).
[2] *Compt. rend.* **124**, 75 (1897).
[3] *Kristallisieren und Schmelzen.* S. 186—188.

Digitized by Google

welche mit einer Annäherung, die nicht häufig die Fehlergrenzen überschreitet, die beobachteten Δv-Werte darstellen. Führt man die letzte der Gleichungen und die Erfahrung, daß R_p auf der Schmelzkurve sich nicht ändert, in die Gleichung von Clausius-Clapeyron ein, so erhält man:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{A_1}{R_p} - \frac{B_1}{R_p} p$$

und nach Integration:

$$T - T_{p=0} = \frac{A_1}{R_p} \cdot p - \frac{B_1}{2R_p} p^2 ,$$

also eine Gleichung, die mit der für die Schmelzkurven gefundene Interpolationsformel $T - T_{p=0} = a \,.\, p - b \,.\, p^2$ übereinstimmt.[1]

Schreibt man die Gleichung in der Form:

$$T - T_{p=0} = \frac{\Delta v\, T}{R_p} p - \frac{1}{2R_p} \left(\frac{d(\Delta v\, T)}{dp}\right) p^2$$

so übersieht man, daß man zur Berechnung der Koordinaten der Schmelzkurve bis etwa 3000 kg/cm² nur folgende Werte braucht: R_p und Δv bei $p = 0$, sowie den Wert $d(\Delta v T)/dp$, der die Krümmung der Kurve in erster Linie bestimmt.[1]

Aber schon damals war nicht zu verkennen, daß beim Benzol zwischen 2500 und 3500 kg/cm² die Abnahme von $\Delta v T$ für dieselbe Drucksteigerung kleiner war als bei kleineren Drucken, und hierauf wiesen auch die Δv-Bestimmungen an anderen Stoffen hin. Dadurch wurde es wahrscheinlich, daß die Interpolationsformel der parabolischen Form den Verlauf der Schmelzkurven mit ganz guter Annäherung nur bis etwa 2000 bis 2500 kg/cm² wiedergibt. Um hierüber Gewißheit zu erlangen, wurden für einige Stoffe die Schmelzkurven bis 10000 kg/cm verfolgt, um die Koordinaten der maximalen Schmelzpunkte, die sich aus jener Interpolationsformel ableiten lassen, zu kontrollieren. Dieses Verfahren beruhte auf der Feststellung der Temperatur, bei der ein unter hohem Druck eingefrorener Platinstift in der Schmelze hörbar beweglich wurde. (Siehe hierüber auch S. 80 und Kristallisieren und Schmelzen S. 92—100).

Beim Dimethyläthylkarbinol ergab sich aus dem Verlauf der Schmelzkurve bis 3000 kg die Interpolationsformel $t = 8.54 + 0.02205\, p - 0.000050260\, p^2$, und aus ihr ergab sich der

[1] Über andere Formen der Schmelzkurven, die anderen Gesetzen der Änderung von Δv auf der Schmelzkurve entsprechen, siehe „*Kristallisieren und Schmelzen*“, S. 82—86.

Digitized by Google

Druck des maximalen Schmelzpunktes zu 4250 kg und dieser Schmelzpunkt zu 44.5°. Nun konnte aber nach jenem Verfahren gezeigt werden, daß die Schmelzkurve noch bei 60° und 10000 kg, wenn auch langsam, anstieg. In analoger Weise wurde gefunden, daß für Trimethylkarbinol, Orthokresol, Natrium und Kalium das Maximum der Schmelzkurve bei höheren Druck- und Temperaturwerten liegt, als nach den Interpolationsformeln zu erwarten ist, die den Verlauf der Schmelzkurven bis 3000 kg wiedergeben. Dieses Resultat ist späterhin durch die Messungen von Bridgman durchweg bestätigt worden.

In der Regel liegt also das Maximum der Schmelzkurve bei sehr hohen Drucken, bei den meisten Stoffen wohl über 20000 kg/cm. Von um so größerer Bedeutung ist es, daß es auch Stoffe mit besonders kleinem Δv gibt (Salzhydrate), bei denen das Maximum der Schmelzkurve bei der Messung erreichbaren Drucken liegt. Hier kann man sich durch den Versuch davon überzeugen, daß, wenn im Maximum der Schmelzkurve Δv durch den Nullwert geht, R_p einen Wert hat, der sich von dem bei $p = 0$ nicht merklich unterscheidet.

P. W. Bridgman hat die Bestimmungen der Koordinaten der Schmelzkurven und die Ausarbeitung von Zustandsdiagrammen wieder aufgenommen und nach den vom Verfasser benutzten Methoden nicht nur die Koordinaten der Schmelzkurven, sondern auch ihre Δv-Werte bestimmt und zwar hat er diese Messungen in der Regel bis 12000 kg/cm² ausgedehnt. Dieser Fortschritt wurde vor allem durch den Ersatz des Federmanometers durch Messung des elektrischen Widerstandes eines Manganindrahtes und durch die S. 90 beschriebene Konstruktion des beweglichen Kolbens bedingt. Bridgmans Ausführung der Messungen ist eine vorbildliche. In Wirklichkeit sind die Schmelzkurven bei Drucken über 3000 kg/cm² viel weniger gekrümmt, als bei Drucken unter 3000 kg/cm². Daher liegt auch das Maximum bei sehr viel höheren Drucken als der Quotient $a/2b$, gebildet aus der Interpolationsformel $\Delta t = ap - bp^2$, angibt.

In einigen Klassen von Körpern kommen aber, wie bereits angedeutet, Stoffe vor, bei denen das Maximum der Schmelzkurve bei erreichbaren Drucken liegt, dies sind die Salzhydrate und die tertiären Alkohole. Bei dem Glaubersalz $Na_2SO_4\,10\,H_2O$ liegt das Maximum bei etwa 460 kg/cm². Seine Schmelzkurve wurde daher genauer untersucht. Aber auch sonst scheint gerade unter den Salzhydraten z. B. $Cd(NO_3)_2\,6\,H_2O$ infolge kleiner Volumenänderung beim

Digitized by Google

Schmelzen unter dem Druck $p = 1$ kg das Maximum auf der Schmelzkurve bei erheblich niedrigeren Drucken zu liegen, als in der Regel bei den hauptsächlich untersuchten Kohlenstoffderivaten. Es ist zu bedauern, daß Bridgman nicht einige Stoffe dieser Klassen untersucht hat.[1]

Unter den Salzhydraten kommen auch solche vor, die unter Volumenverkleinerung schmelzen, wie das Analogon des Glaubersalzes $Na_2CrO_4 \cdot 10 H_2O$, welches beim Schmelzen in sehr wenig $Na_2CrO_4 + 6 H_2O$ und eine gesättigte Lösung zerfällt, die nur sehr wenig wasserfreies Salz weniger enthält als das kristallisierte Dekahydrat. Beim Schmelzen des $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ bildet sich wasserfreies Salz neben einer gesättigten Lösung. Da die beiden Dekahydrate eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden, so muß, worauf von R. Hollmann[2] hingewiesen wurde, für ein Glied der Mischkristallreihe $\Delta v = 0$ sein, während für die an $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ reicheren Δv positiv und die an $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ ärmeren Δv negativ ist. Die Volumenfläche dieser Mischkristallreihe wird in der Nähe ihrer Schmelzintervalle die von R. Hollmann angegebene Form der Fig. 56 haben. Das $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ schmilzt unter Volumenvergrößerung, das $Na_2CrO_4 \cdot 10 H_2O$ unter Volumenverkleinerung. Für den Mischkristall mit etwa 65% $Na_2SO_4 \cdot 10 aq$ ist $\Delta v = 0$. Das Volumen dieses Mischkristalls nimmt aber zuerst beim Schmelzen ab und vergrößert sich dann, wie aus der Abbildung des Modells (Fig. 56), deutlich zu ersehen ist. Die Schmelzintervalle werden sich dann bei den Mischkristallen mit mehr als 65% $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$

[1] Anmerkung: Bei den stabilen Kristallformen hat Δv in der Regel so erhebliche Werte, daß das Maximum der Schmelzkurve bei sehr hohen Drucken liegt. Unter den instabilen Kristallformen finden sich aber nicht selten solche, denen ein viel kleineres Δv zukommt und seltener Kristallarten deren Δv einen verschwindenden Wert haben muß, da die Sphärolithe dieser Kristallarten so durchsichtig sind, daß sie sich der Beobachtung leicht entziehen. Die Undurchsichtigkeit der Sphärolithe ist wohl auf Spalten zurückzuführen, die von der Schmelze nicht erfüllt sind, und je größer die Kontraktion bei der Kristallisation ist, um so trüber oder undurchsichtiger erscheinen die Sphärolithe. Wenn also ein Sphärolith fast so durchsichtig wie die Schmelze ist, so hat sein Δv einen sehr geringen Wert. Besonders durchsichtige Sphärolithe bilden sich aus den Schmelzen des Menthols, bei dessen Abkühlung sie sich stark trüben infolge einer Umwandlung in eine stabile Form. In den Schmelzen des Betols bilden sich zuweilen neben vielen trüben Sphärolithen auch ganz durchsichtige, deren Gegenwart man nur unter gekreuzten Nikols erkennt. Leider sind diese Gebilde so wenig beständig, daß man den Verlauf ihrer Schmelzkurven nicht bestimmen kann.

[2] *Ann. d. Phys.* **13**, 337 (1903).


Digitized by Google

anfänglich zu höherer Temperatur verschieben und bei den an $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ärmeren zu tieferen, während bei dem Mischkristall mit 65% $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ anfänglich keine Verschiebung eintritt. Mit steigendem Druck wird für die erste Reihe die Verschiebung nach höheren Temperaturen kleiner und geht in eine Verschiebung zur tieferen Temperatur über. Der Druck, bei dem dieser Wechsel stattfindet, wächst vom Nullwert bei dem Mischkristall mit 65% $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ bis zum reinen $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ bei etwa 500 kg. Obwohl bei $p = 1$ kg für den Mischkristall mit 65% $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ $\Delta v = 0$ ist, hat die Schmelzwärme einen ungewöhnlich großen Betrag, der zwischen dem der beiden reinen Salze liegt. Man hat also hier einen Fall, für den man sich auch ohne komplizierte Apparate davon überzeugen kann, daß für das Gleichgewicht einer anisotropen Phase mit einer isotropen die Bedingung $\Delta v = 0$ für die Bildung eines kritischen Punktes nicht hinreicht.

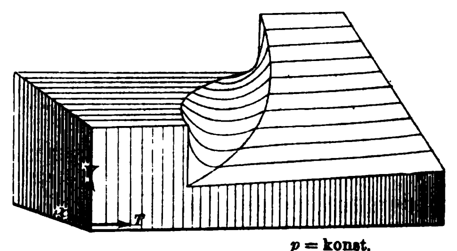


Fig. 56.

a) *Die Schmelzkurve des Glaubersalzes.*

Beim Schmelzen von 100 g $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ bilden sich bei $p = 1$ kg 18.1 g wasserfreies Salz und eine gesättigte Lösung. Bei 3000 kg/cm² bilden sich aus 100 g $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 10.4 g wasserfreies Salz. Die Löslichkeit des wasserfreien Salzes nimmt also auf der Schmelzkurve zu, es verschwindet aber keine der drei Phasen. Da dieses Gleichgewicht ein vollständiges ist, oder da es nur einen Freiheitsgrad hat, so ist die Gleichung von Clausius-Clapeyron hier ebenso anwendbar wie auf das Zweiphasengleichgewicht.

Da die Volumenänderungen beim Schmelzen hier sehr klein sind, so eignet sich die Methode der Koordinatenbestimmung der Schmelzkurve bei konstanter Temperatur in diesem Fall nicht. Durch Aufnahme von pT-Kurven kommt man hier gut zum Ziel. Erwärmt man je 90 g $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ mit einer Geschwindigkeit von 0.1° pro Minute, so erhält man die in Fig. 57 wiedergegebenen pT-Kurven.[1] Legt man durch die Mittelstücke der pT-Kurven eine Kurve, so ist diese die Schmelzkurve. Die durch das Schmelzen

[1] E. A. Block, *Z. phys. Chem.* 82, 429 (1913).

Digitized by Google

des Glaubersalzes verursachten Druckerhöhungen sind bei kleineren Drucken positiv, bei 460 kg findet beim Schmelzen keine Änderung des Druckes statt und bei höheren Drucken nimmt Δp wachsend negative Werte an, entsprechend der Abhängigkeit von Δv auf der Schmelzkurve.

In Fig. 57 geht die gestrichelte Kurve durch die Punkte einer in folgender Weise vom Verfasser gefundenen Kurve. Die Bestimmungen für Δv nach der Methode des beweglichen Kolbens können durch die Gleichung

$$\Delta v = 0.0037 - 0.000008\, p$$

wiedergegeben werden.

Setzt man in der Gleichung $\frac{dT}{dp} = \frac{T}{R_p} \Delta v$, jene Gleichung für Δv, $T = 305$ und $R_p = 43 \cdot 51.5$ kg cm, also $T/R_p = 0.137$ ein, so folgt nach Integration der Gleichung

$$t = 32.6 + 0.000507\, p - 0.00000055\, p^2.$$

Die aus dieser Gleichung berechnete Kurve ist die gestrichelte der Fig. 57, die sich innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen der von E. A. Block bestimmten anschließt.

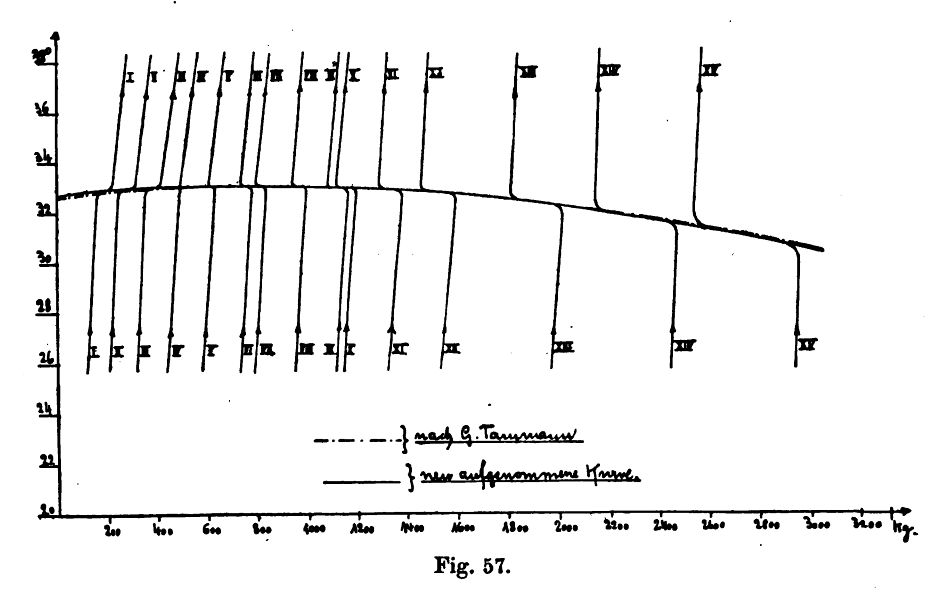


Fig. 57.

Auch die thermometrische Methode, nach der bei verschiedenen Drucken die Temperatur im gepreßten und ungepreßten Gemenge von $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ mit seinen Schmelzprodukten gemessen wird,

Digitized by Google

indem in beide die Lötstellen eines Thermoelementes geführt werden, gibt für die Schmelzkurve Koordinaten, die sich von den erwähnten nur innerhalb der Fehlergrenzen unterscheiden.[1]

Was auf der Schmelzkurve des Glaubersalzes so deutlich hervortritt, daß im ersten Quadranten der Schmelzkurve Δv bei wachsendem Druck abnimmt, im zweiten Quadranten aber wachsende negative Werte annimmt, während im ersten Quadranten dT/dp abnimmt, im zweiten aber mit dem Druck wächst, das gilt für alle bisher gemessenen Schmelzkurven, die allerdings entweder nur im ersten oder nur im zweiten Quadranten bekannt sind. Kurven des zweiten Quadranten sind die Schmelzkurve des gewöhnlichen Eises, des Wismuts und des $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$.[2]

Man darf sich also vorstellen, daß die bekannten Stücke der Schmelzkurven durch Koordinatenverschiebung aus einer in sich geschlossenen Kurve entstanden sind, wie S. 30—33 auseinandergesetzt wurde.

b) *Die Interpolationsformeln.*

In den folgenden Tabellen sind die Interpolationsformeln für die vom Verfasser und seinen Mitarbeitern bis 3000 kg bestimmten Schmelzkurven angegeben. Ihnen folgen die von P. W. Bridgman aus seinen Bestimmungen für Drucke, die von 1000 zu 1000 kg wachsen, interpolierten Koordinaten der Schmelzkurven, ihre Δv-Werte, und die hieraus abgeleiteten Werte von R_p in mechanischem Maß, in Kilogramm-Meter pro 1 g.

Übersieht man die Bestimmungen Bridgmans von Δv auf den Schmelzkurven, auf denen mit wachsendem Druck die Temperatur ansteigt, so bemerkt man, daß von 1 bis 12000 kg Δv in der Regel etwa auf den halben Wert abnimmt. Beim Kalium, Benzol und CCl_4 ist die relative Abnahme erheblich größer.

Über die Änderung der Schmelzwärme R_p in kg·m/g läßt sich sagen, daß dieselbe in der Regel ein wenig zunimmt, ausgenommen bei den genannten ersten drei Stoffen, bei denen Δv besonders stark mit wachsendem Druck abnimmt. Hier ist eine deutliche Abnahme von R_p bei wachsendem Druck festzustellen.

Die Messungen Bridgmans haben in Übereinstimmung mit den Angaben des Verfassers ergeben, daß über 3000 kg die Schmelzkurven geradliniger verlaufen als unter 3000 kg. Dadurch werden

[1] *Z. phys. Chem.* **46**, 818 (1903).

[2] *Kristallisieren und Schmelzen*, S. 203.

Digitized by Google

Interpolationsformeln $t = t_{p=0} + ap - bp^2$ für den Verlauf der Schmelzkurven von 0—3000 kg/cm².[1] [2]

	$t_{p=0}$	$a.10^4$	$-b.10^8$	$\frac{a}{2b}$		$t_{p=0}$	$a.10^4$	$-b.10^8$	$\frac{a}{2b}$
Benzol	5.43	283	198	7 146	Phosphor	43.95	275	50	27 500
Naphthalin	79.95	365.7	180	11 500	Orthophosphorsäure	38.0	80	—	—
p-Xylol	13.2	343.8	171	10 500	$CaCl_2 6 H_2O$	29.7	116.3	60	9 690
Kohlenstofftetrachlorid	−23.0	350	147	11 900	$Na_2SO_4 10 H_2O$	32.6	5.07	55	460
Äthylendibromid	9.85	252	125	10 500	Veratrol	22.31	216.7	101	10 727
Blausäure	−13.4	218.7	147	7 400	Chlortoluol	6.85	265.9	122	10 897
Nitrobenzol	5.67	234.4	116	10 100	Jodtoluol	33.85	304.1	138	11 018
Anilin	−6.1	203	112	9 080	Bromtoluol	26.50	291.1	131	11 110
Acetophenon	19.2	235	152	7 730	Anethol	22.27	204.3	87 5	11 674
Benzophenon	48.11	275.7	136	10 150	Diphenylmethan	26 90	255.6	116	11 017
Ameisensäure	7.75	127.6	80	8 000	Dichlorbenzol	52.28	266.3	126	10 567
Erucasäure	31.3	206.4	100	10 320	Benzylanilin	35.55	232.4	108	10 759
Laurinsäure	42.5	230	150	7 660	Thymol	49.20	202.5	185	5 471
Myristinsäure	51.8	237	160	7 420	Menthol[3]	41.10	240.5	180	6 679
Monochloressigsäure	62.0	165	88	9 400	$Cd(NO_3)_2 4 H_2O$[4]	58.7	81.3	50	8 130
p-Kresol	33.3	228	63	18 100	Betol	93.0	330	314	5 255
Diphenylamin	53.4	245	100	12 250	Triphenylmethan	92.8	355	250	7 100
Formanilid	46.6	202	143	7 050	Erythrit	117.0	80	55	7 250
p-Toluidin	43.3	259	135	9 600	Guajakol	28.4	178	100	8 900
Trimethylkarbinol	24.9	343.6	372	4 620	Salol	42.0	288	130	11 100
Dimethyläthylkarbinol	−8.45	220.5	260	4 230	Benzoesäureanhydrid	41.2	258	55	23 450

[1] *Kristallisieren und Schmelzen*, S. 215—265.
[2] E. A. Block, *Z. phys. Chem.* 82, 429 (1913).
[3] Puschin, *Nachrichten des Polytechn. Inst. Petersburg* 1907. Bd. II. S. 1.
[4] W. Denecke, *Z. f. organ. u. allgem. Chem.* 108, 1 (1919).

Digitized by Google

c) *Die Messungen von Bridgman.*[1]

p kg/cm²	Nitrobenzol			Diphenylamin			Benzol			Kohlenstoff-tetrachlorid		
	t	$\Delta v.10^4$ cm³/g	R_p kg m/g	t	$\Delta v.10^4$ cm³/g	R_p kg m/g	t	$\Delta v.10^4$ cm³/g	R_p kg m/g	t	$\Delta v.10^4$ cm³/g	R_p kg m/g
1	5.6	813.6	9.60	54.0	958	11.24	5.4	1317	12.88	−22.6	258.0	1.67
1 000	27.2	732.6	10.00	79.1	807	10.67	32.5	1026	12.94	14.2	200.6	1.72
2 000	48.1	663.9	10.36	103.0	708	10.33	56.5	872	13.06	45.9	165.3	1.77
3 000	68.3	605.2	10.66	124.7	638	10.29	77.7	759	13.24	75.8	140.1	1.78
4 000	87.6	555.2	10.92	144.9	586	10.40	96.6	675	13.47	102.7	119.7	1.76
5 000	105.5	517.2	11.21	163.6	541	10.49	114.6	614	13.70	126.8	101.9	1.72
6 000	122.3	488.5	11.58	180.9	504	10.54	131.2	564	13.90	149.5	86.2	1.65
7 000	138.1	464.1	11.91	197.3	472	10.55	147.2	522	14.05	171.0	73.0	1.56
8 000	153.8	441.5	12.16	212.9	448	10.57	162.2	485	14.15	192.1	62.2	1.46
9 000	169.3	421.0	12.39	—	—	—	167.7	451	14.20	211.9	53.8	1.37
10 000	184.5	402 8	12.59	—	—	—	190.5	422	14.21	—	—	—
11 000	198.6	386.4	12.73	—	—	—	204.2	394	14.20	—	—	—

p kg/cm³	Bromoform			Siliciumtetra-chlorid			Chlorbenzol			Brombenzol		
	t	$\Delta v.10^4$ cm³/g	R_p kg m/g	t	$\Delta v.10^4$ cm³/g	R_p kg m/g	t	$\Delta v.10^4$ cm³/g	R_p kg m/g	t	$\Delta v.10^4$ cm³/g	R_p kg m/g
1	7.78	391	4.477	—	—	—	−45.5	—	—	−31.1	—	—
1 000	31.5	355	4.699	—	—	—	−28.0	—	—	−12.1	486	7.010
2 000	53.8	322	4.852	−10.0	522	5.23	−12.0	565	9.58	5.3	428	7.184
3 000	74.9	292	4.982	16.7	470	5.20	2.9	511	9.90	21.3	382	7.375
4 000	94.7	266	5.097	42.6	428	5.28	16.7	469	10.22	35.9	345	7.615
5 000	113.3	243	5.217	67.9	395	5.42	29.7	432	10.47	49.4	315	7.756
6 000	130.8	221	5.252	92.5	368	5.56	41.9	400	10.76	62.0	288	7.845
7 000	147.3	203	5.267	116.3	347	5.78	53.3	372	10.93	74.1	266	7.827
8 000	163.2	188	5.242	139.4	330	5.97	64.0	349	11.10	85.7	248	7.868
9 000	178.7	176	5.151	161.8	317	6.23	74 4	328	11.18	96.9	234	7.943
10 000	194.0	166	5.118	183.8	306	6.44	84.5	311	11.24	107.6	222	8.050
11 000	209.1	157	5.047	205.4	297	6.67	94.2	297	11.31	117.9	212	8.127
12 000	—	—	—	—	—	—	103.6	285	11.42	127.9	205	8.389

[1] *Physic. Review* 3, 127 (1914) und 6, 1 (1915).

Digitized by Google

p kg/cm²	Kalium t	Kalium $\Delta v.10^5$ cm³/g	Kalium R_p kg m/g	Natrium t	Natrium $\Delta v.10^5$ cm³/g	Natrium R_p kg m/g	Kohlenstoffdioxyd t	Kohlenstoffdioxyd $\Delta v.10^5$ cm³/g	Kohlenstoffdioxyd R_p kg m/g
1	62.5	2680	5.51	97.6	2787	12.90	−56.6	—	—
1 000	78.7	2368	5.81	105.9	2555	12.46	−37.3	—	—
2 000	92.4	2104	6.02	114.2	2362	12.16	−20.5	—	—
3 000	104.7	1877	6.15	121.9	2203	12.00	−5.5	10 710	19.92
4 000	115.8	1676	6.22	129.8	2072	11.93	8.5	979	20.77
5 000	126.0	1504	6.21	135.8	1968	11.94	21.4	896	21.39
6 000	135.4	1347	6.12	142.5	1873	11.99	33.1	922	21.77
7 000	144.1	1205	6.00	148.9	1790	12.10	44.2	755	21.90
8 000	152.5	1073	5.85	154.8	1711	12.22	55.2	697	21.84
9 000	160.1	950	5.67	161.0	1634	12.35	65.8	644	21.90
10 000	167.0	838	5.43	166.7	1556	12.48	75.4	602	22.06
11 000	173.6	738	5.16	172.2	1476	12.60	84.6	564	22.28
12 000	179.6	642	4.83	177.2	1398	12.72	93.5	531	22.54

p kg/cm²	Quecksilber t	Quecksilber $\Delta v.10^5$ cm³/g	Quecksilber R_p kg m/g	p kg/cm³	Chloroform t	Chloroform Δv 10^4 cm³/g	Chloroform R_p kg m/g	Anilin t	Anilin $\Delta v.10^4$ kg m/g	Anilin R_p kg m/g
2 000	−28.66	252.5	2.848	1	−61.0	—	—	−6.4	854	11.20
4 002	−18.48	251.2	2.951	1 000	−45.7	—	—	13.1	784	11.94
6 005	−8.31	248.6	3.041	2 000	−28.3	—	—	31.6	724	12.66
8 018	1.87	244.3	3.114	3 000	−12.1	530	8.70	48.7	673	13.33
10 034	12.06	237.7	3.154	4 000	3.4	498	9.10	64.5	631	13.95
12 064	22.24	229.6	3.165	5 000	18.2	467	9.43	79.0	594	14.48
—	—	—	—	6 000	32.4	438	9.65	93.2	561	14.93
—	—	—	—	7 000	45.6	412	9.81	106.5	530	15.36
—	—	—	—	8 000	58.6	389	9.93	119.1	502	15.73
—	—	—	—	9 000	71.3	368	10.00	131.5	476	16.06
—	—	—	—	10 000	83.7	350	10.08	143.2	451	16.38
—	—	—	—	11 000	96.1	334	10.20	154.7	427	16.60
—	—	—	—	12 000	107.9	321	10.35	165.3	405	16.69

Digitized by Google

p kg/cm³	Benzophenon			Paratoluidin			Methyloxalat			Wismut		
	t	$\Delta v \cdot 10^4$ cm³/g	R_p kg m/g	t	$\Delta v \cdot 10^4$ cm³/g	R_p kg m/g	t	$\Delta v \cdot 10^4$ cm³/g	R_p kg m/g	t	$\Delta v \cdot 10^5$ cm³/g	R_p kg m/g
1	47.77	904	10.20	43.6	1413	1651	54.24	1453	21.03	271.0	345	5.49
1 000	74.6	773	10.56	69.0	1195	1717	75.8	1115	18.71	267.5	354	5.36
2 000	98.9	689	11.00	91.5	1037	1766	95.8	957	18.13	263.8	362	5.24
3 000	121.3	624	11.48	112.0	931	1804	114.7	862	18.19	260.0	370	5.11
4 000	142.0	571	11.85	131.3	852	1819	132.6	798	18.52	256.0	378	4.98
5 000	161.3	532	12.26	150.0	789	1801	149.6	745	18.87	251.9	386	4.85
6 000	179.6	498	12.63	168.4	736	1774	165.9	696	19.08	247.6	394	4.72
7 000	197.0	468	12.90	186.6	688	1748	181.6	650	19.14	243.2	401	4.59
8 000	213.7	442	13.17	204.6	647	1722	196.8	606	19.03	238.6	407	4.44
9 000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	233.8	413	4.30
10 000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	228.8	419	4.16
11 000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	223.6	424	4.01
12 000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	218.3	429	3.88

ihre Maxima zu viel höheren Drucken verschoben, als anfänglich auf Grund der Kurvenstücke bis 3000 kg zu erwarten war. Bei Kalium, bei dem der Druck des Maximums am tiefsten von allen Schmelzkurven Bridgmans liegt, dürfte sich das Maximum bei 20000 bis 30000 kg befinden. Wie erwähnt, ist bei einer Reihe von Salzhydraten das Maximum bei viel kleineren Drucken zu erwarten und dasselbe gilt für die tertiären Alkohole, deren Schmelzkurven daher von Interesse wären.

d) *Der Verlauf der Schmelzkurven im Gebiete liquider Zustände.*

Bei Drucken und Temperaturen, die größer sind als die kritischen, ändern sich die Eigenschaften der liquiden Phase kontinuierlich. Daher würde der Verlauf der Schmelzkurve bei der kritischen Temperatur keinen Hinweis geben, daß diese Temperatur für den betreffenden Stoff eine gewisse Bedeutung hat. Eine andere Frage ist die, ob die Schmelzkurven in Wirklichkeit so verlaufen, daß sie in das Gebiet der liquiden Phase gelangen. Für die meisten Stoffe ist diese Frage nicht mit Sicherheit zu beantworten; es gibt aber zwei Stoffe, für die der Verlauf der Schmelzkurve im liquiden Gebiet festgestellt worden ist. Diese sind das Phosphoniumchlorid, PH_4Cl und das Kohlenstoffdioxyd CO_2. Fig. 58 gibt die Gleichgewichtskurven für PH_4Cl. Um die Sublimations-, die Dampfdruck- und die Schmelz-

Digitized by Google

kurve in demselben Diagramm darzustellen, sind auf der Druckachse nicht die p-Werte, sondern die Werte $\sqrt{p}$ aufgetragen. Dadurch wird die Krümmung der Gleichgewichtskurven eine abnorme. $d^2 T / d p^2$ ist, wie immer im ersten und zweiten Quadranten, so auch hier negativ. Der kritische Punkt liegt zwischen 49 und 50° und 74 bis 75 Atm. Die Schmelzkurve erstreckt sich weit in das hyperkritische Gebiet.[1]

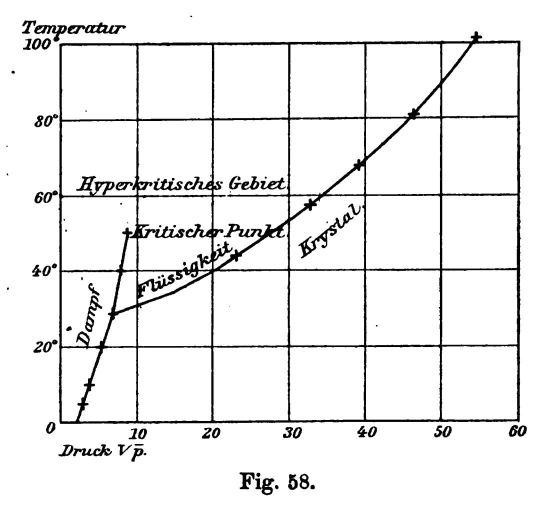


Fig. 58.

Beim CO_2 liegt der kritische Punkt bei 31.4° und 72.9 Atm., während die Schmelzkurve vom Verfasser bis 20° und 5000 kg/cm² und von Bridgman bis 93.5° und 12000 kg/cm² verfolgt wurde.

5. Die Zerlegung der Schmelzwärme.

Die Verdampfungswärme l_p einer normalen Flüssigkeit, die nur eine Art von Molekülen enthält, besteht nur aus zwei Arbeitsgrößen, der äußeren Arbeit A_a und der inneren A_i, die gegen die Attraktionskräfte der Moleküle bei der Verdampfung zu leisten ist. Denn es ist anzunehmen, daß auf Grund der Identität von Flüssigkeit und Dampf im kritischen Punkte der Energieinhalt der Moleküle selbst sich bei der Verdampfung nicht ändert. Dementsprechend besteht für die Verdampfungswärme, gemessen in mechanischem Maß, die Gleichung

$$l_p = A_a + A_i$$

In der Schmelzwärme muß bei der Bildung einer normalen Flüssigkeit noch ein anderes Glied stecken, welches die Änderung der potentiellen Energie bei Übergang aus der Gitteranordnung in die vollkommene Unordnung des flüssigen Zustandes angibt $\Delta \Pi$, und zu diesem Gliede kann ein weiteres, ΔE, hinzukommen, wenn

[1] Die genauen Koordinaten der drei Gleichgewichtskurven sind zu finden: *Kristallisieren und Schmelzen*, S. 284—294.

Digitized by Google

sich der Energieinhalt der Moleküle im Momente der Gitterbesetzung ändert. Dementsprechend würde die Schmelzwärme R_p, in mechanischem Maß, bestehen aus:

$$R_p = A_a + A_i + \Delta E + \Delta \Pi .$$

Im Maximum der Schmelzkurve würde $A_a + A_i = 0$, also $R_p = \Delta E + \Delta \Pi$.

Die Teile A_a und A_i der Schmelzwärme kann man für einige Stoffe, deren Volumenfläche bekannt ist, genau berechnen.[1] Zwischen $p = 0$ bis 3000 kg beträgt A_i nur 2 bis 20% der Schmelzwärme und A_a nur 0 bis 35%. Ein großer Teil der Schmelzwärme kommt also auf die beiden Glieder ΔE und $\Delta \Pi$. Ihre quantitative Trennung ist zurzeit nicht möglich, doch darf man schätzungsweise annehmen, daß $\Delta \Pi$ kleiner als ΔE ist. Denn der Unterschied der Schmelzwärmen der Formen, die wahrscheinlich aus ein und derselben Molekülart aufgebaut sind, (Formen derselben thermischen Gruppe, siehe S. 116f.), beträgt nur etwa 10%, ein Unterschied, der nachweislich nur auf die Glieder ΔE und $\Delta \Pi$ entfällt.[2] Wenn die Änderung der potentiellen Energie, $\Delta \Pi$, bei der Umgruppierung der Moleküle aus der Gitteranordnung in die ungeordnete der Schmelze die Größenordnung von $\Delta \Pi$ bei der Umgruppierung aus einem Gitter in ein anderes hat, so muß ΔE der Hauptbetrag der Schmelzwärme sein.

Bei der Kristallisation treten an Stelle der skalaren Eigenschaften der Flüssigkeit die vektoriellen Eigenschaften des Kristalls auf, und man muß annehmen, daß diese Eigenschaftsänderung dadurch bedingt wird, daß an den Molekülen polare Kräfte auftreten, die sie im Gitterverbande erhalten, daß also die Moleküle selbst anisotrop werden. Diesem Anisotropwerden der Moleküle beim Übergange aus der Schmelze in den Kristall entspricht das Glied ΔE, das die Abnahme des Energieinhaltes der Moleküle pro 1 g bei ihrem Anisotropwerden angibt.

Der Vorgang der Kristallisation unterscheidet sich von dem der Verdampfung dadurch, daß bei der Verdampfung die Art der Molekülverteilung, die ungeordnete, erhalten bleibt, wobei die Moleküle nur auseinander rücken, während bei der Kristallisation sie sich in ein Raumgitter ordnen und außerdem einen Teil ihres eigenen Energieinhaltes verlieren, indem sie selbst anisotrop werden.

---

[1] *Z. phys. Chem.* 85, 273 (1913).

[2] *ibid.* 280 und 281.


Digitized by Google

Das spontane Kristallisationsvermögen hängt, wie S. 239 gezeigt werden wird, von der Temperatur ab, bis zu der die Schmelze vor ihrer Unterkühlung erhitzt wurde. Diese Tatsache weist darauf hin, daß gleich nach dem Schmelzen in der Flüssigkeit die große molekulare Veränderung noch nicht zu vollständigem Abschluß gekommen ist, daß sich vielmehr in der Flüssigkeit noch Moleküle erhalten, die in höherem Maße zur Kristallisation befähigt sind, als die Mehrzahl derselben. Diese Beobachtung steht also im Einklange mit den Resultaten, die sich bei der Zerlegung der Schmelzwärme ergaben.

6. Das Verhalten von Stoffen, die aus zwei Molekülarten gleicher Zusammensetzung und geringer Umwandlungsgeschwindigkeit bestehen.

Wenn die Molekülarten, aus denen eine Flüssigkeit besteht, sich schnell ineinander umwandeln, so verhält sie sich bezüglich ihrer Verdampfung und ihrer Kristallisation wie eine Flüssigkeit, die nur aus einer Molekülart besteht, indem bei isothermer Verdampfung der Druck sich nicht ändert und bei isobarer Kristallisation die Temperatur bis zum Schluß unveränderlich bleibt. Wenn aber der Bedingung der großen Umwandlungsgeschwindigkeit nicht genügt ist, dann wird sich die betreffende Flüssigkeit ähnlich einer Mischung aus zwei verschiedenen Stoffen verhalten, indem bei der Verdampfung der Druck sinkt und bei der Kristallisation die Temperatur nach der ersten Ausscheidung verzögert bis zu einem eutektischen Punkte sinkt.

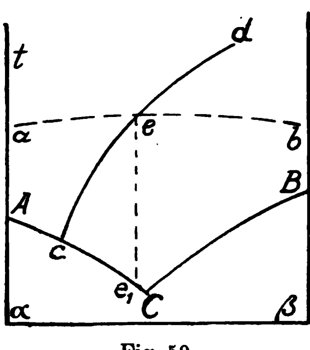


Fig. 59.

In der Tat sind eine Reihe von Flüssigkeiten bekannt, die dieses Verhalten zeigen. Sie bestehen entweder aus zwei isomeren oder zwei polymeren Molekülarten. Die Verhältnisse zu Beginn der Kristallisation einer Flüssigkeit, deren beide Molekülarten α und β sich während der Kristallisation sehr langsam ineinander umwandeln, deren Umwandlung aber bei etwas höherer Temperatur schon ziemlich schnell vor sich geht, ist in Fig. 59 dargestellt. Die molekulare Zusammensetzung der Flüssigkeit ist auf der Abszisse dargestellt, auf der

Digitized by Google

Ordinate die Temperatur. Die Linie $A\ c$ gibt die Temperaturen des Beginns der Kristallisation der α-Form aus den flüssigen Mischungen von α und β an, die Linie $B\ c$ die der β-Form. Die Linie $c\,d$ gibt die molekulare Zusammensetzung der Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen an, nachdem das Gleichgewicht zwischen beiden Molekülarten α und β erreicht ist. Ihre Richtung hängt vom Vorzeichen der Umwandlungswärme von α in β ab. Wenn bei der Umwandlung von α in β Wärmeabsorption eintritt, so verläuft $c\,d$ von links nach rechts, im anderen Falle von rechts nach links. Die Linie $a\,b$ gibt die Temperaturen an, bei denen die Umwandlungsgeschwindigkeit von α in β recht erheblich wird. Kühlt man die Flüssigkeit vom Punkte e schnell ab, so beginnt die Kristallisation im Punkte e_1, da das Gleichgewicht zwischen α und β sich während der Abkühlung nicht merklich verschiebt. Kühlt man die Flüssigkeit dagegen sehr langsam ab, so daß das Gleichgewicht zwischen α und β sich während der Abkühlung auf der Linie $e\ c$ ändert, so tritt die Kristallisation im Punkte c ein. Die Temperatur des Beginns der Kristallisation hängt also von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab, und zwar gilt das für die Temperaturen vom Punkte c bis zum Punkte e. Bei höheren Temperaturen ist diese Abhängigkeit nicht vorhanden, da von der Temperatur des Punktes e an die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung eine große sein soll.

Gelingt es, die beiden aus α- oder β-Molekülen aufgebauten Formen durch partielle Kristallisation zu isolieren, so zeigen diese beim Erwärmen scharfe Schmelzpunkte, während die Temperatur des Beginns der Kristallisation ihrer erhitzten Schmelze von ihrer Vorgeschichte abhängt. Beim Acetessigsäureäthylester, der aus zwei tautomeren Molekülarten, den Keto- und den Enolmolekülen besteht, liegen die Verhältnisse im wesentlichen, wie beschrieben. Es ist Knorr[1] gelungen, diese beiden Formen durch partielle Kristallisation zu trennen und den Verlauf der beiden Kurven des Beginns der Kristallisation festzulegen. Als weiteres Beispiel sei das Benzaldoxim angeführt, dessen anti- und syn-Modifikationen in reinem Zustande hergestellt werden können und deren Schmelzpunkte bei 34° und 130° liegen. Für ihre Mischungen konnten die Linien $A\ C$ und $B\ C$ des Beginns der Kristallisation wegen langsamer Umwandlung leicht festgelegt werden. Erhitzt man dann diese Mischungen, bis sich in ihnen das Gleichgewicht zwischen beiden

[1] *Liebigs Ann.* **293**, 88 (1896).

Digitized by Google

Molekülarten hergestellt hat, so zeigen sie alle dieselbe Temperatur des Beginns der Kristallisation 27.7°. Im Gleichgewicht sind dementsprechend 95% der syn- und nur 5% der anti-Moleküle vorhanden.[1]

Bei polymeren Molekülarten liegen prinzipiell die Verhältnisse ähnlich. Der Einfluß der Umwandlung solcher Molekülarten auf die Temperatur des Beginns der Kristallisation ist hier von R. Hollmann eingehend studiert worden.[2]

Von prinzipieller Bedeutung ist die Beobachtung L. Knorrs, daß in den Kristallen der Ketomoleküle auch nach längerem Erwärmen auf eine Temperatur dicht unter ihren Schmelzpunkt die Enolmoleküle sich nicht bilden. Dagegen bilden sie sich in der Schmelze dicht über dem Schmelzpunkt recht schnell, was durch Zusatz von $FeCl_3$ gezeigt werden kann, da dieses mit der Enolform eine intensive rote Färbung gibt. Aus diesem Beispiele ist zu ersehen, daß der Aufbau von Kristallen viel einheitlicher sein kann, als der ihrer Schmelzen.

7. Methoden zur Unterscheidung isotroper und anisotroper Körper.

Bis vor kurzem war man zur Unterscheidung isotroper und anisotroper Körper auf einige spezielle Merkmale beschränkt, die nicht immer zum Ziele führen. Durch die Entwicklung der Untersuchungsmethoden der Stoffe in besonders kurzwelligem Röntgenlicht kann jetzt diese Untersuchung in viel allgemeinerer Weise durchgeführt werden.

Der Eintritt der Kristallisation einer Schmelze macht sich in der Regel dadurch bemerkbar, daß sie nicht mehr vollkommen klar und homogen erscheint. Bleibt sie klar und bilden sich bei Unterkühlung über 100° in ihr plötzlich einzelne Risse, so ist sie glasartig, isotrop erstarrt. Bei der Abkühlung der Schmelzen leicht schmelzender Körper in engen Glasröhrchen bildet sich ihre Oberfläche als tiefer, trichterförmiger Krater aus, indem durch stärkere Volumenverkleinerung der Schmelze im Vergleich zu der des Glasrohres die wärmere und weniger viskose Schmelze der zentralen Teile durch den Luftdruck von der Oberfläche in die tieferen Teile gedrückt wird. Bei weiterer Abkühlung entstehen dann plötzlich Sprünge in

[1] Carneron, *Journ. Physical Chem.* 2, 409 (1898).
[2] *Z. phys. Chem.* 49, 129 (1903).



der spröden Masse. Daß in solchen glasartigen Massen noch die Schmelzwärme steckt, kann bei hinreichend großer Kristallisationsgeschwindigkeit (K.G.) oder Kernzahl durch Aufnahme von Erhitzungskurven festgestellt werden. Aber auch wenn das nicht gelingt, so ist nach hinreichend langsamer Erhitzung oder durch Exposition des Glases auf die Temperatur seiner maximalen Kernzahl das Aussehen des Glases in der Regel wesentlich verändert, es ist mehr oder wenig undurchsichtig, porzellanartig, durch Bildung von Sphärolithen oder Einzelkriställchen geworden.

Wenn der Stoff im anisotropen Zustande einen Umwandlungspunkt besitzt, (Umwandlungspunkte isotroper glasartiger Stoffe sind nie beobachtet worden), so kann, wenn der Stoff in feiner Verteilung vorliegt und die mikroskopische Untersuchung zwischen gekreuzten Nikols nicht zur Entscheidung über seinen Zustand führt, durch irgendeine zur Bestimmung der Umwandlungspunkte geeignete Methode die Frage, ob das vorliegende Präparat isotrop oder anisotrop ist, entschieden werden. Beispielsweise ist der frisch gefällte Niederschlag von AgJ, durch die Feststellung, daß er den Umwandlungspunkt des AgJ-Kristalls bei 149° hat, als anisotrop erkannt worden.[1] Durch Messung des Betrages der freiwerdenden Umwandlungswärme oder der Volumenänderung bei der Umwandlung kann auch der anisotrope Bruchteil der Masse bestimmt werden.

Die Untersuchung der Dünnschliffe von Gesteinen spielt in der Petrographie eine hervorragende Rolle und hat zu dem allgemeinen Resultat geführt, daß in jüngeren Eruptivgesteinen in der Regel mehr oder weniger von der glasartigen Muttersubstanz vorhanden ist, aus der sich die Kristalle der vorhandenen Mineralien gebildet haben; in den älteren Eruptivgesteinen fehlt aber die glasartige Muttersubstanz, weil sie durch Kristallisationsprozesse aufgezehrt ist. Hieraus folgt, daß die glasartigen Reste instabil sind, und daß sie sich in den jüngeren Eruptivgesteinen nur dank dem außerordentlich kleinen Werte der K.G. so lange halten können.

Ein anderes Verfahren zur Entscheidung unserer Frage sei an dem sogenannten amorphen Silicium erläutert. Aus Lösungen von Si in Al, die mehr als 10% Si enthalten, kristallisiert das Silicium primär in großen, mehr oder weniger gut ausgebildeten Kristallen. Zum Schluß kristallisiert das Eutektikum von Si und Al mit 10% Si, in dem das Si recht fein verteilt ist. Aus Lösungen, die weniger Si

---

[1] *Z. phys. Chem.* **75**, 740 (1911).


Digitized by Google

enthalten, als der Zusammensetzung des Eutektikums entspricht, bildet sich also nur fein verteiltes Si. Durch Fortlösen des Al mit Salzsäure verbleiben im ersten Falle größere graue Kristalle, im zweiten ein braunes Pulver, das man als amorph bezeichnet hat. In chemischer Beziehung unterscheiden sich beide Präparate durch ihre Reaktionsgeschwindigkeit, die beim „amorphen" viel größer ist als beim kristallisierten, was aber durch die große Verschiedenheit der Oberflächen beider Präparate bedingt sein kann. Bei der Bildung eines Eutektikums müssen die beiden Phasen, die mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht sind, kristallinisch sein. Wäre die eine derselben amorph, also eine unterkühlte Flüssigkeit, so müßte das Zustandsdiagramm der Mischungen beider Stoffe ein ganz anderes sein, als beim Si-Al, bei denen das Zustandsdiagramm uns sagt, daß beide im flüssigen Zustande sich in allen Verhältnissen mischen, und im Kristallzustande beide nicht merklich ineinander löslich sind.

Von allgemeiner Anwendbarkeit ist die aus dem Laue-Verfahren entwickelte Methode von Debye und Scherrer[1], nach der insbesondere pulverförmige Stoffe untersucht werden können. Das zu untersuchende Pulver wird in ein Röhrchen aus sehr dünnem Papier gebracht und mit einem Strahl monochromatischen Röntgenlichtes durchleuchtet. Wenn die Gangdifferenz zwischen zwei aufeinander folgenden Netzebenen des Raumgitters der Partikel ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge ist, so werden die reflektierten Strahlen nicht ausgelöscht. Ein Teil der regellos gelagerten Partikel wird also von einer bestimmten Netzebenenschar in erster, zweiter, usw. Ordnung reflektieren, ein anderer von einer anderen Netzebenenschar. Die zu einem bestimmten Reflexionswinkel gehörigen Strahlen bilden einen Kegelmantel, dessen Achse der Röntgenstrahl ist, weil die Teilchen gegen den Strahl regellos verteilt sind und nur dann von einer bestimmten Netzebenenschar reflektieren, wenn der genannten Reflexionsbedingung genügt ist. Würde man das von den Partikeln reflektierte Licht auf eine lichtempfindliche Platte fallen lassen, so würde man eine Reihe von geschwärzten konzentrischen Kreislinien erhalten. Debye und Scherrer lassen sie aber auf einen Film fallen, der das Röhrchen mit der Substanz als Achse zylinderförmig umgibt. Die Abstände dieser schwarzen Linien vom Durchstoßpunkte des einfallenden Strahles können dann aus-

[1] *Physik. Zeitschr.* 17, 277 (1916).

Digitized by Google

gemessen werden, und aus ihnen die Reflexionswinkel der den Linien zugehörigen Strahlen abgeleitet werden. Aus der Lage der Linien kann dann auf die der reflektierten Netzebenen geschlossen werden. Außer der Lage der Linien ist noch ihre Intensität und Breite zu beachten. Die Intensität der Schwärzung ist proportional der Häufigkeit der reflektierten Netzebenen, die ihrerseits proportional ist der Häufigkeit der den Netzebenen parallelen Kristallebenen. So würden sich die Intensitäten der von den Netzebenen der Würfelebenen reflektierten Strahlung zu der von den Oktaederebenen, zu der von den Rhombendodakaederebenen reflektierten wie 6:8:12 verhalten.

Die Breite der Linien wächst mit dem Reflexionswinkel, und wächst von einer gewissen kleinen Größe der Kriställchen an mit abnehmender Größe derselben. Untersuchungen von Scherrer[1] ergaben, daß feinverteiltes Goldpulver aus kleinen Kriställchen besteht, deren Größe von 1.9 bis 10 $\mu\mu$ in verschiedenen Präparaten schwankte. Auch das „kolloide" Silber besteht aus Kriställchen, deren Gitter sich wie das der Au-Kriställchen von denen des Ag oder Au in kompaktem Zustande nicht merklich unterscheidet.

Frisch hergestelltes Kieselsäuregel ist nach S. Kyropoulos[2] isotrop, ein getrocknetes, älteres Präparat enthielt viele eingesprengte ultramikroskopische Kriställchen. Gewisse Glasarten geben nur einen geschwärzten breiten Hof um den Durchstoßpunkt des einfallenden Strahles. Ihre Röntgenbilder sind denen von Flüssigkeitsstrahlen ganz ähnlich. In anderen Glasarten treten neben diesen Höfen noch feine schwarze Linien auf, wenn sie eine merkliche Zahl von Kristallisationszentren enthalten.

Sogenanntes amorphes Silicium und amorphes Bor erwiesen sich, wie zu erwarten war, als ganz kristallinisch. Auch die sogenannte amorphe Kohle, wie Holzkohle, Zuckerkohle oder Ruß erwies sich als kristallinisch, und zwar steht ihr Gitter in naher Beziehung zu dem des Graphits. Nur die besonders dichte Kohle, die bei der Einwirkung von Quecksilber auf die Halogenverbindungen des Kohlenstoffes entsteht[3], zeigte auf ihren Röntgenaufnahmen keine Reflexionslinien, sondern nur Schwärzungshöfe, wie sie Scherrer bei den Aufnahmen von Glas ohne Kristallisationszentren erhielt.

---

[1] *Physik. Zeitschr.* **19**, 27 (1918).

[2] *Z. f. anorg. u. allgem. Chem.* **99**, 197 (1917).

[3] *Z. f. anorg. u. allgem. Chem.* **115**, 145 (1920).

Digitized by Google

Kautschuk, Gelatine, Acetylzellulose sind isotrop, Stärke, Zellulose, Baumwolle, Flachs sind dagegen kristallinisch.[1]

Besteht ein Stoff aus parallel gerichteten Stäbchen, so tritt nach O. Wiener[2] Stäbchendoppelbrechung auf. Solche Konglomerate verhalten sich wie einachsige, positive Kristalle. Nach H. Ambronn[3] kann man die Stäbchen- von der Eigendoppelbrechung dadurch unterscheiden, daß man den betreffenden Körper mit einem Medium vom gleichen Brechungskoeffizienten tränkt; verschwindet hierbei die Doppelbrechung, so handelt es sich um Stäbchendoppelbrechung, im anderen Falle ist außer der Stäbchendoppelbrechung auch Eigendoppelbrechung vorhanden.

VI. Der Polymorphismus.

Seit der Entdeckung der Dimorphie am Schwefel und am Quecksilberjodid durch E. Mitscherlich[4], den Entdecker des Isomorphismus, sind für viele Stoffe je zwei und mehr Formen aufgefunden worden, während es bei anderen Stoffen aber bei der Kenntnis einer einzigen Form geblieben ist. Die Fähigkeit in verschiedenen Kristallformen aufzutreten, hängt also von der Natur der Stoffe ab und ist in verschiedenen Stoffgruppen sehr verschieden.

Als verschieden werden solche Formen (Phasen) bezeichnet, deren physikalische Eigenschaften verschieden sind. So würden ein Würfel und ein Oktaeder aus NaCl in unserem Sinne nicht als verschiedene Formen aufzufassen sein. In diesem Fall sind das würfelförmige und das oktaedrische NaCl nur verschiedene Wachstumsformen, deren Verschiedenheit durch gewisse Beimengungen in der Mutterlauge bedingt ist. Die physikalischen Eigenschaften der würfelförmigen und oktaedrischen NaCl-Kristalle sind dieselben. Die äußere Begrenzung eines Kristalls kann von Bedeutung für seine Identifizierung und die Beurteilung seiner Bildungsbedingungen sein; für sein eigentliches Wesen ist sie es nicht. Nicht einmal die polyedrische Form ist für einen Kristall charakteristisch. Es gibt Kristalle, besonders metallische, die bei höheren Temperaturen aus ihren

---

[1] Herzog u. Jancke, *Berl. Ber.* **53**, 2162 (1920).
[2] *Abh. d. Sächs. Ges. d. Wiss.* **32**, 6 (1912).
[3] *Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie.* **22**, 43 (1905).
[4] *Berl. Akad. Abh.* **43**, 1822 und *Pogg. Ann.* **28**, 116 (1833).

Digitized by Google

Lösungen als Kugeln oder Ellipsoide entstehen. Die Bedingung für die Bildung dieser Formen ist, daß die Oberflächenspannung die Festigkeitskräfte überwiegt. Wenn bei steigender Temperatur letztere stark abnehmen, so kann es zur Bildung jener runden Formen kommen.[1] Wesentlicher als die Form ist der innere Aufbau der anisotropen Materie. In der Regel gehören die verschiedenen Formen verschiedenen Kristallklassen an, ihre Raumgitter sind also verschiedener Art. Doch wäre es auch möglich, daß die Raumgitter zweier Formen desselben Stoffes derselben Art wären, und sich nur betreffs ihres Gitterparameters, entsprechend den verschiedenen spezifischen Volumen der beiden Formen, unterschieden.

Zur Zeit ist eine Einteilung der verschiedenen Formen (Kristallphasen) üblich, die sich auf ein nicht hinreichendes Einteilungsprinzip gründet. Man unterscheidet zwischen Formen, die sich reversibel ineinander umwandeln und denen, deren Umwandlung eine irreversible ist. Nach dem Vorgange von O. Lehmann werden die reversibel umwandelbaren enantiotrope und die anderen monotrope genannt. Diese Einteilung ist aber keine eindeutige, weil es von den Zustandsbedingungen abhängt, ob eine Form sich reversibel oder irreversibel umwandelt.

Beispielsweise ist die Umwandlung von Eis I in das Eis III zwischen -22^0 und -40^0 bei etwa 2200 kg eine reversible (siehe die Umwandlungskurve dieser beiden Eisarten im Zustandsdiagramm des Wassers, S. 155). Wandelt man das gewöhnliche Eis I bei -30^0 durch Drucksteigerung bis auf 2500 kg in das Eis III vollständig um und kühlt es dann bis auf -180^0 ab, so kann man den Druck bis auf den gewöhnlichen sinken lassen, ohne daß die Rückverwandlung in das Eis I eintritt; diese setzt erst ein, nachdem die Temperatur auf -130^0 gestiegen ist. Diese Erscheinungen sind ganz allgemeine. An den Grenzen ihres Zustandsfeldes ist eine Form reversibel umwandelbar in die Formen, mit denen sie auf den Gleichgewichtskurven, die jene Grenzen sind, ins Gleichgewicht kommen kann. Außerhalb ihres Zustandsfeldes ist diese Form nur irreversibeler Umwandlungen fähig. Hieraus folgt, daß man auf die Reversibilität oder Irreversibilität einer Umwandlung keine Einteilung in verschiedene Kristallgruppen gründen kann. Nicht auf die Art der Umwandlung, sondern auf die Stabilität der Formen kann eine Einteilung derselben gegründet werden.

[1] *Göttinger Nachrichten.* **1912. S. 557.**

Digitized by Google

Ein Maß der Stabilität ist daher notwendig, um diese Einteilung der Formen vornehmen zu können. Gewöhnlich werden die Dampfdrucke als Maß der Stabilität verwandt. So anschaulich auch diese Methode ist, sie versagt ihre Dienste sowie der Druck größer wird als der des gesättigten Dampfes. Daher muß man über ein allgemeines Maß der Stabilität verfügen. Ein solches ist das thermodynamische Potential bezogen auf die Masseneinheit des Stoffes, die ζ-Funktion von Gibbs (vgl. IV. 6), die eine Funktion der beiden unabhängigen Variablen p und T ist, und sich daher für unseren Zweck besser als andere thermodynamische Funktionen eignet, besser als z. B. die ψ-Funktion, welche die freie Energie in Abhängigkeit von v und T angibt. Von der ζ-Funktion brauchen wir hier nur zu wissen, daß sie die Reihenfolge der Stabilitäten verschiedener Phasen angibt, und zwar hat die instabilere Phase immer den größeren ζ-Wert als die stabilere. Denkt man sich also über der $p\,T$-Ebene die ζ-Werte für die Masseneinheit der verschiedenen Formen auf Senkrechten aufgetragen, so bilden diese Punkte die ζ-Fläche der betreffenden Phase. Schneiden sich zwei ζ-Flächen, so haben in allen Punkten dieser räumlichen Schnittkurve die ζ-Werte der beiden Phasen denselben Wert, also auch dieselbe Stabilität und sind daher bei den Werten von p und T jedes Punktes der Schnittkurve miteinander im Gleichgewicht. Die Projektion der räumlichen Schnittkurve auf die $p\,T$-Ebene ist also die Gleichgewichtskurve. Betreffs der Lage der ζ-Flächen zweier Formen zueinander sind folgende beiden Fälle möglich: die beiden ζ-Flächen schneiden einander nicht, oder sie schneiden sich.

Eine rationelle Einteilung der verschiedenen Formen läßt sich auf Grund ihrer verschiedenen Stabilitäten durchführen. Um zu ihr zu gelangen, sind zuerst einige Sätze abzuleiten, welche die Lage der Gleichgewichtskurven der Formen verschiedener Stabilitäten bestimmen. Die Gleichgewichtskurven müssen sich auf die Gleichgewichte der Formen verschiedener Stabilität mit einer anderen Phase beziehen. Der Hauptsatz, aus dem die anderen folgen, lautet:

1. Die Gleichgewichtskurve der instabileren Form verläuft immer im Zustandsfelde der stabileren Form.

Der Beweis dieses allgemeinen Satzes kann in folgender Weise geführt werden. In Fig. 60 sind durch die ζ-Flächen der stabileren Form 3, der total instabilen Form 3′ und der Phase 2 zwei Schnitte, der Schnitt T_x und der Schnitt p_x gelegt worden. Um Komplikationen, die hier nicht erörtert zu werden brauchen, zu vermeiden, ist an-

Digitized by Google

genommen worden, daß die genannten ζ-Flächen von den ζ-Flächen anderer Phasen nicht geschnitten werden. Der Pfeil an der T-Achse weist nach fallenden Temperaturen hin; in dieser Richtung wachsen die ζ-Werte der ζ-Isobaren. Dagegen wachsen die ζ-Werte der ζ-Isothermen mit steigendem Druck. Die ζ-Fläche der Phase 2 schneidet die ζ-Fläche der Form 3′ in der Raumkurve 2 3′ und die ζ-Fläche der Form 3 in der Raumkurve 2 3. Die Projektionen dieser beiden Raumkurven auf die $p\,T$-Ebene sind die Gleichgewichtskurven 2 3′ und 2 3.

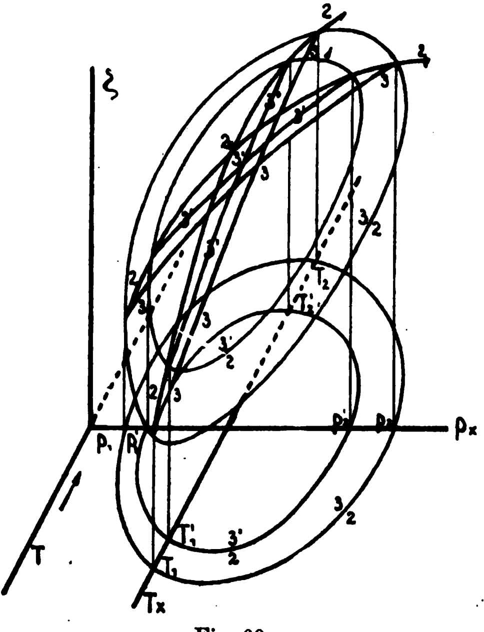


Fig. 60.

Da die ζ-Fläche der Form 3′ über der ζ-Fläche der Form 3 liegt, weil die Form 3′, entsprechend der Annahme, in bezug auf die Form 3 total instabil sein soll, so wird die Projektion der Raumkurve 2 3 die Projektion der Raumkurve 2 3′ umschließen müssen und die beiden Gleichgewichtskurven dürfen sich nicht schneiden. Es fällt also das Zustandsfeld der total instabilen Form vollständig in das Zustandsfeld der stabileren.

An den Schnitten p_x und T_x kann man sich direkt von der Richtigkeit dieser Folgerung überzeugen. Man sieht, daß die beiden Gleichgewichtstemperaturen der Form 3′ mit der Phase 2, T'_1 und T'_2, zwischen die Gleichgewichtstemperaturen T_1 und T_2 der Form 3 mit der Phase 2 fallen. Ebenso fallen die Gleichgewichtsdrucke der total instabilen Form 3′, die Drucke p'_1 und p'_2, zwischen die Gleichgewichtsdrucke der stabilen Phase p_1 und p_2.

Denkt man sich die Gleichgewichtskurve der total instabilen Form mit Phase 2 durch die beiden neutralen Kurven in ihre 4 Quadranten geteilt, so kann man (Fig. 61), gleichgültig wie die neutralen Kurven der beiden Formen zueinander liegen, die Regel spezieller formulieren: Im ersten und vierten Quadranten ist der Gleichgewichtsdruck der stabilen Form mit Phase 2 kleiner als der

Digitized by Google

der instabileren Form mit derselben Phase, im zweiten und dritten Quadranten kehrt sich diese Beziehung um. Die Gleichgewichtstemperatur der instabileren Form liegt im ersten und zweiten Quadranten der Gleichgewichtskurve der instabileren Form immer unterhalb der Gleichgewichtstemperatur der stabileren Form und im dritten und vierten Quadranten immer über der Gleichgewichtstemperatur der stabileren Form.

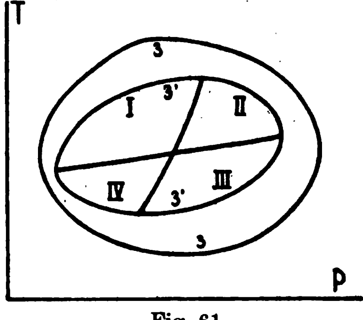


Fig. 61.

Es ist also möglich, daß, wenn der vierte Quadrant der Gleichgewichtskurve der stabileren Form in das Gebiet nicht realisierbarer, negativer absoluter Temperaturen und negativer Drucke rückt, die Gleichgewichtskurve der instabileren Form im Gebiete realisierbarer Zustandspunkte bleibt.

1. Einteilung in thermische Kristallgruppen.

Nachdem wir über Kennzeichen für die Reihenfolge der Stabilitäten verschiedener Formen verfügen, können wir der Einteilung der Formen auf Grund ihrer Stabilitätsbeziehungen zueinander näher treten. Wie wir sahen, sind zwei Fälle bezüglich der Lage der Flächen des thermodynamischen Potentials zueinander möglich, entweder schneiden sich die beiden ζ-Flächen oder sie schneiden sich nicht. Im ersten Falle tritt ein Wechsel der Stabilitäten beider Formen auf der Umwandlungskurve ein, jede der beiden Formen ist partiell stabil und partiell instabil; die Bezeichnung stabil oder instabil wechselt für dieselbe Form beim Überschreiten der Umwandlungskurve. Im zweiten Falle ist die eine Form im ganzen Zustandsfelde die stabilere, sie ist total stabil und die andere total instabil.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß es Stoffe gibt, in deren Zustandsdiagrammen bis zu hohen Drucken (12000 kg) keine Umwandlungskurven auftreten, während es andere gibt, in deren Zustandsdiagrammen eine oder mehrere Umwandlungskurven auftreten. Vielleicht ist dieser Unterschied kein absoluter, sondern nur ein quantitativer, indem bei den Stoffen der ersten Klasse Umwandlungskurven nur bei sehr hohen Drucken, während sie bei den der zweiten Klasse schon bei sehr viel kleineren Drucken auftreten. Die Bezeichnung total stabil setzt die Kenntnis des ganzen Feldes des anisotropen Zustandes voraus, über die wir nicht verfügen.

Digitized by Google

Betreffs der totalen Instabilität liegen die Dinge etwas anders. Hier gibt es Formen, die im umgrenzten Zustandsfelde einer stabileren Form instabil sind, und deren Gleichgewichtskurven mit den anderen Phasen, deren Zustandsfelder dem der stabileren Form benachbart sind, denen der stabileren Form innerhalb ihres Zustandsfeldes parallel verlaufen. Dieser Parallelismus weist auf eine nahe Verwandtschaft der ζ-Flächen beider Formen und damit auch auf die ihrer Zustandsgleichungen hin. Bisher ist nur ein Fall dieser Art genauer untersucht worden, nämlich die Eisformen III und III'. Außerdem sind aber auch die Schmelzkurven mehrerer instabiler Formen, die dicht unterhalb denen der stabileren Form verlaufen und doch sich nicht mit ihnen schneiden, bis zu Drucken von 3000 kg verfolgt worden (Kap. VII). Schließlich sind für Stoffe, aus deren Schmelzen eine oder mehrere instabile Formen sich bilden, die Zustandsfelder nach Umwandlungskurven abgesucht worden, ohne eine solche zu finden. Hieraus folgt, daß die Formen, welche bei $p = 1$ kg instabil sind, es auch bei höheren Drucken bleiben, denn sonst würde eine Umwandlungskurve auftreten, auf der der Stabilitätswechsel der instabilen mit der stabilen stattfindet. Da das nicht der Fall ist, so sind die instabilen Formen folgender Stoffe wahrscheinlich total instabil.

Um eine Form als total instabil zu bezeichnen, wird sie nach der Form benannt werden, in deren Zustandsfeld ihre Schmelzkurve, Sublimationskurve und andere Gleichgewichtskurven fallen, und auf ihre Instabilität wird durch einen oder mehrere Striche hingewiesen. Beispielsweise sind diese Bezeichnungen und die Schmelzpunkte einiger instabiler Formen im folgenden angegeben.

	I	I'	I''	I'''	I''''
Benzophenon	**48.5°**	**46°**	**26°**		
Salol	**42.0**	**38,8**	**28.5**		
Betol	**95.0**	**95**	**93**	**91**	?
$CH_2ClCOOH$ (Monochloressigs.)	**61.2**	**56**	**50**	**43.7**	

Beim Schwefel treten neben zwei stabilen noch mehrere instabile Formen[1] auf, deren Zugehörigkeit zu den stabilen nicht entschieden ist.

Für einen Teil der instabilen Formen ist es erwiesen, daß sie bezüglich ihrer Gleichgewichtskurven in einem Verwandtschaftsverhältnis zu einer stabileren Form stehen. Diese Verwandtschaft äußert sich darin, daß die Gleichgewichtskurven der instabileren

[1] **Brauns**, *N. Jahrb. f. Mineralogie.* **Beilage-Bd. 13, 39 (1900).**

Digitized by Google

Formen die der stabilen auf weite Stücke begleiten, indem sie sich immer im Zustandsfelde der stabileren halten. Die in dieser Weise miteinander verwandten Formen können als die Glieder einer thermischen Gruppe bezeichnet werden. Die Formen verschiedener Gruppen können miteinander ins Gleichgewicht kommen, nicht aber die derselben Gruppe. Diese Einteilung der Formen gibt uns sehr viel mehr über ihr Verhalten als der erste Versuch ihrer Einteilung, die Unterscheidung in monotrope und enantiotrope. Ein großer Teil der monotropen Formen gehört zur Gruppe der einen bekannten stabilen Form, es gibt aber auch monotrope Formen, die aller Wahrscheinlichkeit nach zu einer anderen Gruppe gehören, deren Zustandsfeld bei höheren Drucken liegt. So gehört der bei kleinen Drucken instabile Diamant nicht zur Gruppe des Graphits, und der Arragonit nicht zur Gruppe des Calcites, und zwar aus folgenden Gründen.

Es gibt nämlich außer dem Verlauf der Gleichgewichtskurven zweier Formen noch andere Kennzeichen für die Zugehörigkeit zweier Formen zu ein- und derselben oder verschiedenen Gruppen. Wenn nämlich der Δv-Wert der instabilen Form kleiner ist als der der stabilen, und für die Schmelzwärme dieselbe Beziehung gilt, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die instabile Form über ein weites Druckintervall instabiler bleibt als die stabile.[1] Wenn dagegen das Δv der instabilen Form größer ist als das der stabilen, so ist es wahrscheinlich, daß der instabilen Form bei höheren Drucken ein Zustandsfeld zukommt, in dem sie stabil ist. Wenn die Schmelzwärme der instabilen Form größer ist als die der stabilen, so ist es wahrscheinlich, daß der instabilen Form ein Zustandsfeld bei höherer Temperatur zukommt. Hierauf wird noch im § 4 zurückzukommen sein.

Unsere Kenntnis des Polymorphismus ist noch sehr lückenhaft, insbesondere die der instabilen Formen. Aus diesem Grunde wird auch die Unzulänglichkeit der Einteilung der Formen in enantiotrope und monotrope nicht allgemein empfunden. Beschränkt sich, wie so häufig, die Untersuchung auf den gewöhnlichen Druck, so begnügt man sich mit dem Nachweis, daß eine neue Form im Temperaturgebiet bis zum Schmelzpunkt instabiler ist als die schon bekannte, oder man stellt fest, daß die bekannte Form bei höherer Temperatur einen Umwandlungspunkt hat, bei dem sie sich reversibel in eine bei höheren Temperaturen beständige Form umwandelt.

[1] Zur Thermodynamik der Gleichgewichte. II. Der Polymorphismus. *Ann. d. Physik.* **40**, 297 (1913).


Digitized by Google

Für diese Bedürfnisse reicht in der Mehrzahl der Fälle die Einteilung in enantiotrope und monotrope Formen hin. Aber wenn eine Form, deren Zustandsfeld bei höheren Drucken liegt, sich auch bei gewöhnlichem Druck realisieren läßt, dann geht sie bei hinreichender Steigerung der Temperatur in die bei gewöhnlichem Druck stabile Form über, erscheint also als monotrop, während sie bei höheren Drucken enantiotrop bezüglich der bei gewöhnlichem Druck stabileren Form ist. Beispielsweise sind das Eis III und das Eis II unterhalb -130^0 bei gewöhnlichem Druck monotrop bezüglich des Eises I, während sie bei höherem Druck zu diesem im Verhältnis der Enantiotropie stehen. Beim Diamant und Arragonit sind allerdings ihre bei höheren Drucken verlaufenden Gleichgewichtskurven mit Graphit bzw. Calcit nicht bekannt, aber weil sie dichter als die bei gewöhnlichem Druck stabilen Formen sind, ist ihre Existenz sehr wahrscheinlich. Sowohl den Diamant als auch den Arragonit hat man als monotrop bezeichnet; man könnte sie aber auch als enantiotrop ansprechen. Achtet man auf die Kennzeichen der totalen Instabilität und bezeichnet nur diejenigen Formen, bei denen diese zutreffen, als monotrop, so würde diese Bezeichnung den Sinn der Bezeichnung: total instabil, erhalten, und gegen eine solche Anwendung jener Bezeichnung könnte man nichts einwenden. Da die Bezeichnung: total instabil fast immer mehr aussagt, als wir wirklich wissen, so ist für die Formen mit dem Kennzeichen der totalen Instabilität die kurze Bezeichnung: instabil, die gegebene.

2. Die Feststellung von Umwandlungspunkten und die experimentelle Unterscheidung zwischen instabilen und stabilen Formen.

Im Kap. IV 3, S. 34 wurde darauf hingewiesen, daß ein Teil der Eigenschaften eines Stoffes bei der Änderung seines Aggregatzustandes sich diskontinuierlich ändert, ein anderer Teil sich aber nicht ändert, und eine diskontinuierliche Änderung erst in ihrem Differentialquotienten nach der Temperatur oder dem Druck aufweist. Dieses Verhalten der Eigenschaften ist von Bedeutung für das Aufsuchen von Umwandlungspunkten. Da eine diskontinuierliche Änderung auf einer Kurve leichter festzustellen ist als ein Knick, dem eine diskontinuierliche Änderung des ersten Differentialquotienten entspricht, so wird man im allgemeinen den Eigenschaften der ersten Klasse vor denen der zweiten zwecks Auffindung von Umwandlungspunkten den Vorzug geben.

Digitized by Google

Da der Wärmeinhalt, das Volumen, die optischen Eigenschaften, die Magnetisierbarkeit und das elektrische Leitvermögen sich bei Umwandlung zweier Formen diskontinuierlich ändern, so wird man die Untersuchung der Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der Temperatur vor allem behufs Auffindung von Umwandlungspunkten heranziehen. Allerdings kann die Änderung einer oder mehrerer dieser Eigenschaften sehr gering sein, so daß sie nur bei Anwendung größerer Mengen des Stoffes und Verfeinerung der Methoden entdeckt werden kann. Beispielsweise hat das Ni bei 330° einen Umwandlungspunkt, bei dem es aus dem ferromagnetischen Zustand in den paramagnetischen übergeht. Diese Änderung ist schon mit groben Mitteln zu erkennen. Dagegen ist die Änderung seines Wärmeinhaltes und seines Volumens eine sehr geringe. Daher kann eine Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit nur bei Anwendung großer Mengen (1 kg) beobachtet werden, und um eine sprungweise Verlängerung eines Nickelstabes infolge seiner Umwandlung zu erkennen, muß der Stab eine beträchtliche Länge besitzen.

Wie verschieden die Änderungen verschiedener Eigenschaften bei Umwandlungen von Kristallen sein können, zeigt noch ein anderes Beispiel. $K_2Cr_2O_7$ kristallisiert aus seiner Schmelze in prachtvoll roten Kristallen, die bei ihrer Abkühlung in ein mehr oder weniger feines Pulver zerrieseln, was auf eine starke Volumenänderung bei der Umwandlung deutet. Auf den Abkühlungskurven ist aber hierbei keine merkliche Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit zu erkennen.[1]

Bemerkenswert ist, daß die zu erwartende Umwandlung nicht oder unregelmäßig eintritt, daß sie aber regelmäßig eintritt, wenn die betreffenden Kristalle in ein bestimmtes Medium gebracht werden. Beispielsweise tritt die Umwandlung des gewöhnlichen Zinns in das graue Zinn (Umwandlungspunkt 20°) auch bei größeren Unterkühlungen sehr unregelmäßig ein. Unter einer Lösung von $SnCl_4$ ist aber der Eintritt regelmäßiger, wenn er sich auch hier sehr langsam vollzieht.[2] Offenbar wird hier an der Oberfläche des Zinns die Zahl der Umwandlungszentren durch das geeignete Medium stark erhöht.

In einem anderen Falle handelt es sich um den Einfluß von in den Kristallen gelösten Beimengungen. Die Kristallart Hg_5Tl_2, Schmelzpunkt 14.5°, zeigt in reinem Zustande keinen Umwandlungs-

[1] *Kristallisieren und Schmelzen*, S. 40.

[2] E. Cohen, *Z. phys. Chem.* **14**, 53 u. 535 (1894).



punkt. Nach Zusatz von 0.0038 % Blei tritt aber ein sehr deutlicher Umwandlungspunkt auf der Abkühlungskurve bei 12° bis 13° auf, und auch das Volumen ändert sich hier diskontinuierlich.[1]

In der Regel treten aber die Umwandlungen mit großer Regelmäßigkeit, sowohl bei der Abkühlung, als auch bei der Erwärmung auf. Immerhin lehren die angeführten Erfahrungen, daß man nie mit absoluter Sicherheit die Möglichkeit einer Umwandlung der einen Form in eine andere verneinen kann.

a) *Methoden, welche diskontinuierlich sich ändernde Eigenschaften benutzen.*

Wenn die Umwandlung ohne Unterkühlung und ohne Überhitzung eintritt, so findet man sowohl auf der Abkühlungskurve als auch auf der Erhitzungskurve außer dem, dem Schmelzpunkt entsprechenden Haltepunkt noch einen zweiten Haltepunkt (Fig. 62). Die Zeitdauer dieses Haltepunktes ist in der Regel recht erheblich kleiner als die des Haltepunktes bei der Schmelztemperatur, weil die Umwandlungswärme in der Regel kleiner ist als die Schmelzwärme. Es kann aber auch der umgekehrte Fall, wie z. B. beim Na_2SO_4 und Li_2SO_4, eintreten.[2] Durch Unterkühlung oder Überhitzung ändert sich die Form der Abkühlungs- und Erhitzungskurve beim Haltepunkt, indem an seiner Stelle eine Kurve mit einem Minimum und Maximum auftritt. Wenn die Temperaturen des Haltepunkts auf der Abkühlungskurve und der Erhitzungskurve sich erheblich unterscheiden, so entsteht die Frage nach der Lage der Gleichgewichtstemperatur. Je nachdem die Unterkühlung oder die Überhitzung überwiegt, kann die Gleichgewichtstemperatur sich zwischen den Temperaturen der beiden Haltepunkte verrücken. Durch geeignetes Impfen oder lokale stärkere Erhitzung oder Abkühlung eines kleinen Teiles der Masse kann diese Differenz verkleinert und der wahre Umwandlungspunkt ermittelt werden. Durch eine kleine lineare Umwandlungsgeschwindigkeit kann der Haltepunkt sich in ein Intervall verzögerter Abkühlungsgeschwindigkeit verändern.

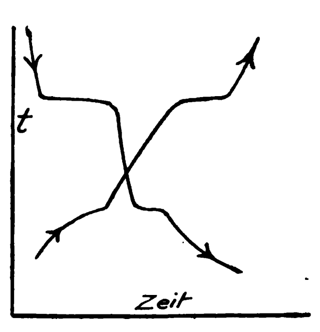


Fig. 62.

[1] G. D. Roos, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **94**, 358 (1914).

[2] *Z. anorg. Chem.* **48**, 273 (1905).

Digitized by Google

Wenn nur auf der Erhitzungskurve ein Haltepunkt außer dem des Schmelzpunktes auftritt (Fig. 63), so kann dieser Haltepunkt sowohl durch die Umwandlung einer instabilen Form in die stabile bedingt sein, als auch durch einen Umwandlungspunkt, wenn die bei höherer Temperatur beständige Form sich sehr stark unterkühlen läßt und zwischen der Aufnahme der Abkühlungs- und Erhitzungskurve diese Form in die bei tieferen Temperaturen stabile übergegangen ist. Wenn es sich um die nicht reversible Umwandlung einer instabilen Form handelt, die regelmäßig aus der Schmelze entsteht, so wird durch Impfen der Schmelze der Schmelzpunkt erhöht werden, die Temperatur und die Zeitdauer des oberen Haltepunktes werden wachsen und auf der hierauf zu bestimmenden Erhitzungskurve würde der untere Haltepunkt fehlen.

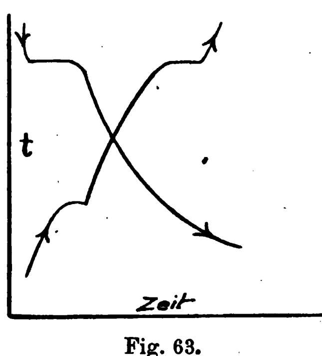


Fig. 63.

Um auf Grund der Volumenänderung einen Umwandlungspunkt zu bestimmen, hat van t'Hoff sich häufig einfacher Dilatometer bedient.[1] Stellt man die bei verschiedenen Temperaturen abgelesenen Stände der Hilfsflüssigkeit in Skalenteilen graphisch dar, so findet man im allgemeinen die in Fig. 64 wiedergegebenen Kurven bei steigender und fallender Temperatur. Je größer die Umwandlungsgeschwindigkeit ist, desto steiler verläuft die Volumenänderung bei der Umwandlung, und desto näher rücken die beiden bei steigender und fallender Temperatur beobachteten Stücke. Wenn die Verhältnisse, wie in der Fig. 64 dargestellt, liegen, so muß zur genaueren Bestimmung der Gleichgewichtstemperatur, zuerst ein Teil umgewandelt werden, und dann bei möglichst langsamer Änderung der Temperatur des Bades die Volumenänderung während der Umwandlung bestimmt werden. Es ergibt sich dann eine fast senkrecht verlaufende Gerade, die auf die Umwandlungstemperatur weist.

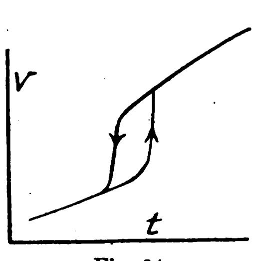


Fig. 64.

Sehr deutlich wird die Umwandlung einer dünnen Schicht infolge der Umorientierung und Änderung der Doppelbrechung bei

[1] *Z. phys. Chem.* 17, 50 (1895).

Digitized by Google

mikroskopischer Beobachtung zwischen gekreuzten Nikols sichtbar, doch ist leider das Mikroskop genaueren Temperaturbestimmungen hinderlich.

Auch der elektrische Widerstand ändert sich bei der Umwandlung diskontinuierlich, doch ist diese Methode nur für relativ gute Leiter zu gebrauchen.

b) *Methoden, die sich auf die Messung der Temperaturabhängigkeit von Eigenschaften gründen, welche bei der Umwandlung sich nicht ändern.*

Solche Eigenschaften sind der Dampfdruck und die Löslichkeit der betreffenden Kristallart in einer Flüssigkeit. Trägt man ihre Werte in Abhängigkeit von der Temperatur auf, so erhält man im allgemeinen Linien, die sich beim Umwandlungspunkt schneiden. Allerdings ist der Dampfdruck in der Regel unterhalb des Schmelzpunktes so gering, daß diesem Verfahren keine praktische Bedeutung zukommt. Dasselbe gilt für die Löslichkeit, da ihre Bestimmung recht umständlich ist.

Bestimmt man die elektromotorische Kraft einer Kette, aufgebaut aus gewöhnlichem Zinn, einem Stannosalz und grauem Zinn, in Abhängigkeit von der Temperatur, so ändert sich dieselbe auf einer gebrochenen Linie, in deren Knick die elektromotorische Kraft beim Umwandlungspunkt Null wird.[1]

3. Quantitative Beziehungen zwischen der Lage der Gleichgewichtskurven einer Reihe von Formen verschiedener Stabilität und der Stabilität dieser Formen.

Die Maße der Stabilität.

Für zwei Formen verschiedener Stabilität, die mit ein und derselben dritten Phase ins Gleichgewicht kommen, ergeben sich folgende Gleichungen zwischen den ζ-Werten der beiden Formen, ihren Gleichgewichtsdrucken mit der dritten Phase und den Volumen der stabileren Form und der dritten Phase, wie aus der Lage der ζ-Isothermen Fig. 68b ersichtlich:

$$\zeta_3{'}_{p_1'} - \zeta_{3\,p_1} = \int_{p_1}^{p_1'} \frac{d_T \zeta_2}{d p} dp = (\zeta_3' - \zeta_3)_{p_1'} + \int_{p_1}^{p_1'} \frac{d_T \zeta_3}{d p} dp. \qquad (1)$$

Hieraus ergibt sich die Gleichung:

[1] E. Cohen, *Z. phys. Chem.* **14**, 53 (1894).

Digitized by Google

$$(\zeta_3' - \zeta_3)_{p_1'} = \int_{p_1}^{p_1'} \left(\frac{d_T \zeta_2}{dp} - \frac{d_T \zeta_3}{dp} \right) dp = \int_{p_1}^{p_1'} (v_2 - v_3)\, dp\,. \tag{2}$$

Diese Gleichungen gelten sowohl für partiell als auch für total stabile Formen, denn für ihr Bestehen ist es offenbar gleichgültig, ob die ζ-Isothermen der Formen 3′ und 3 mit wachsendem Druck konvergieren oder divergieren.

Wenn ζ_2 und ζ_3 im Intervall von p_1 bis p_1' als lineare Funktionen des Drucks betrachtet werden können, was der Fall ist, wenn für das Druckintervall $p_1' - p_1$ die Werte

$$\frac{d_T v_2}{dp} \quad \text{und} \quad \frac{d_T v_3}{dp}$$

verschwinden, so kann die Gleichung (2) auch in folgender Form

$$(\zeta_3' - \zeta_3)_{p_1'} = (v_2 - v_3) \cdot (p_1' - p_1) \tag{3}$$

geschrieben werden.

Sowohl diese Formel als auch die folgenden, bei deren Ableitung die Annahme gemacht ist, daß die ζ-Isothermen oder ζ-Isobaren geradlinig verlaufen, dürfen nur auf Stücke der Gleichgewichtskurven, die als gerade Linien betrachtet werden dürfen, angewandt werden. Denn jener Annahme nach sind für den in Frage kommenden Teil des Zustandsfeldes die ζ-Flächen Ebenen und daher ihre Schnittlinien und deren Projektionen auf die pT-Ebene gerade Linien.

Für eine Reihe instabiler Formen 3′, 3″ usw., deren ζ-Werte in demselben Zustandspunkte die Größenfolge $\zeta_3' < \zeta_3''$ usw. haben, werden die Gleichungen:

$$(\zeta_3' - \zeta_3)_{p_1'} = (v_2 - v_3)(p_1' - p_1)$$

$$(\zeta_3'' - \zeta_3)_{p_1''} = (v_2 - v_3)(p_1'' - p_1)$$

gelten.

Hieraus folgt dann die Gleichung:

$$(\zeta_3' - \zeta_3)_{p_1'} : (\zeta_3'' - \zeta_3)_{p_1''} = (p_1' - p_1) : (p_1'' - p_1)\,. \tag{4}$$

Bei den Gleichgewichtsdrucken, bei denen eine Reihe instabiler Formen mit ein und derselben Phase ins Gleichgewicht kommen, sind die Differenzen ihrer ζ-Werte gegen den zugehörigen ζ-Wert der stabilsten Form proportional den entsprechenden Differenzen

Digitized by Google

der Gleichgewichtsdrucke bei derselben Temperatur, und da in demselben Zustandspunkte der größeren Stabilität der kleinere ζ-Wert entspricht, so sind bei derselben Temperatur die Abstände der Gleichgewichtskurven einer Reihe von Formen ein Maß ihrer Instabilität.

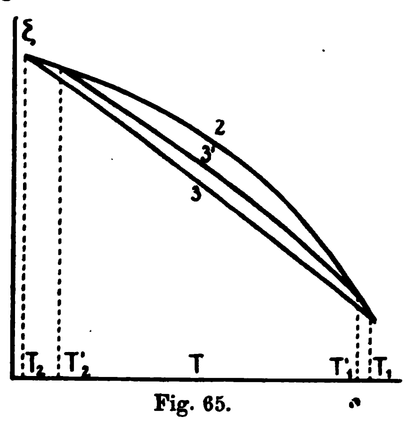


Fig. 65.

Zu ganz analogen Beziehungen gelangt man bei Untersuchung der ζ-Isobaren der Formen 3 und 3′, welche mit ein und derselben Phase 2 bei den Temperaturen T_1 und T'_1 ins Gleichgewicht kommen. Aus Fig. 65 ist die Beziehung

$$\zeta_3{}'_{T_1'} - \zeta_{2T_1} = \int_{T_1}^{T_1'} \frac{d_p \zeta_2}{dT} dT = (\zeta_3' - \zeta_3)_{T_1'} + \int_{T_1}^{T_1'} \frac{d_p \zeta_3}{dT} dT \tag{5}$$

zu folgern, aus der sich die Gleichungen

$$(\zeta_3' - \zeta_3)_{T_1'} = \int_{T_1}^{T_1'} \left(\frac{d_p \zeta_2}{dT} - \frac{d_p \zeta_3}{dT} \right) dT = - \int_{T_1}^{T_1'} (\eta_2 - \eta_3)\, dT \tag{6}$$

ergeben.

Wenn η_2 und η_3 im Temperaturintervall $T_1 - T_1'$ von der Temperatur unabhängig sind, so hat man die Gleichung

$$\eta_2 - \eta_3 = \frac{R_{2,p}}{T_1},$$

und man erhält als Annäherungsgleichung:

$$(\zeta_3' - \zeta_3)_{T_1'} = (\eta_2 - \eta_3)(T_1 - T_1') = \frac{R_{2,p}}{T_1}(T_1 - T_1'). \tag{7}$$

Für eine Reihe instabiler Formen: 3′, 3″ usw., folgt dann die der Gleichung (4) analoge Gleichung:

$$(\zeta_3' - \zeta_3)_{T_1'} : (\zeta_3'' - \zeta_3)_{T_1''} = (T_1 - T_1') : (T_1 - T_1''). \tag{8}$$

Bei den Gleichgewichtstemperaturen, bei denen eine Reihe instabiler Phasen mit ein und derselben Phase ins Gleichgewicht kommen, wächst die Instabilität der Formen gegen die der stabilsten Form proportional den Differenzen der Gleichgewichtstemperaturen der Formen gegen die Gleichgewichtstemperaturen der stabilsten Form.

Digitized by Google

Die Gleichungen (4) und (8) gelten, welches auch die Natur der Phase ist, mit der die Formen verschiedener Stabilität ins Gleichgewicht kommen; sie kann gasförmig, flüssig oder kristallisiert sein. Die Abstände der Gleichgewichtskurven in den Richtungen der p- und T-Achsen voneinander werden aber nur dann ein Maß der relativen Instabilität der verschiedenen Formen sein, wenn diese Formen mit ein und derselben Phase ins Gleichgewicht kommen.

Formulierungen dieses Satzes für spezielle Fälle sind schon früher ausgesprochen worden:

Aus der Lage der Dampfdruckkurven zweier Formen verschiedener Stabilität hat **van't Hoff**[1] schon früher gefolgert, daß der Tripelpunkt, in dem die instabile Form mit ihrem Dampf und ihrer Schmelze im Gleichgewicht ist, bei einer tieferen Temperatur liegen muß als der analoge Tripelpunkt der stabileren Form, und zu demselben Resultat in der Formulierung: daß die Reihenfolge der Schmelzpunkte die Reihenfolge der relativen Stabilitäten für eine Reihe instabiler Kristallarten angibt, ist der Verfasser[2] gleichzeitig gelangt.

In den beiden Gleichungen (3) und (7):

$$(\zeta_3' - \zeta_3)_{p_1'} = (v_2 - v_3)(p_1' - p_1)$$

$$(\zeta_3' - \zeta_3)_{T_1'} = (\eta_2 - \eta_3)(T_1 - T_1')$$

kann man die Indizes p_1' und T_1' auf denselben Zustandspunkt der Gleichgewichtskurve der instabileren Form 3' beziehen, dann wird die Gleichung: $(\zeta_3' - \zeta_3)_{p_1'} = (\zeta_3' - \zeta_3)_{T_1'}$ erfüllt sein, und es ergibt sich:

$$\frac{T_1 - T_1'}{p_1' - p_1} = \frac{v_2 - v_3}{\eta_2 - \eta_3} = \left(\frac{dT}{dp}\right)_{2,3}. \tag{9}$$

Es ist also das Verhältnis der Abstände eines Punktes der Gleichgewichtskurve der instabileren Form 3' in den Richtungen der T- und p-Achsen von der Gleichgewichtskurve der stabileren Form gleich der Richtung der Gleichgewichtskurve der stabileren Form. Diese Beziehung ergibt sich auch direkt aus Fig. 66. Man sieht, daß diese Beziehung nur dann Gültigkeit hat, wenn die Gleichgewichtskurve (2, 3) im Druckintervall $p_1' - p_1$ geradlinig verläuft; diese Bedingung ist aber schon in unserer ursprünglichen Annahme, daß die ζ-Isothermen und

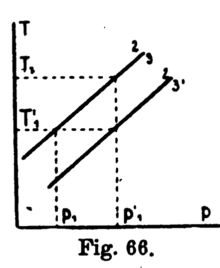


Fig. 66.

[1] J. H. **van't Hoff**, *Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie.* Heft 2, erste Auflage 1899 S. 127.

[2] *Z. phys. Chem.* **29**, 67 (1899).

Digitized by Google

ζ-Isobaren linear verlaufen, daß also die ζ-Flächen Ebenen sind, enthalten, da die Schnittlinien von diesen Ebenen und auch ihre Projektionen auf die $p\,T$-Ebene, die Gleichgewichtskurven, Gerade sind.

Untersuchen wir ferner die Beziehung des Gleichgewichtsdrucks zweier instabilen Formen zu dem Gleichgewichtsdruck zweier stabileren Formen, von denen je eine instabile und je eine stabilere Form zu derselben Kristallgruppe gehören. Entsprechend dieser Annahme schneiden sich in Fig. 67 die ζ-Isothermen der Formen 3 und 4 und die der Formen 3′ und 4′, während sich die ζ-Isothermen der Formen derselben Kristallgruppe, die der Formen 3 und 3′ oder 4 und 4′ nicht schneiden. Nehmen wir ferner, wie bei der Behandlung des ersten Falles an, daß in dem zu berücksichtigenden Druckintervall die ζ-Isothermen geradlinig verlaufen, so ergibt sich für die Differenz der beiden Gleichgewichtsdrucke $p_{34} - p_{3'4'}$ die Gleichung (10).

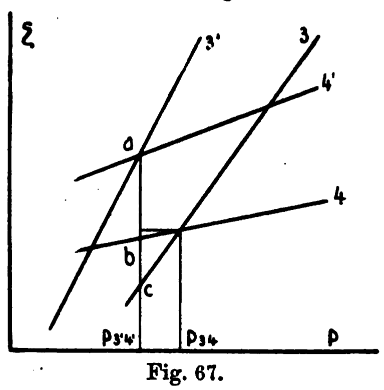


Fig. 67.

Wie aus Fig. 67 ersichtlich, gilt die Gleichung $b\,c = a\,c - a\,b$, und da

$$a\,c - (\zeta_3' - \zeta_3)_{p_{3'4'}}, \quad a\,b = (\zeta_4' - \zeta_4)_{p_{3'4'}}, \quad \zeta_3{}'_{p_{3'4'}} = \zeta_4{}'_{p_{3'4'}}$$

und

$$b\,c = (p_{34} - p_{3'4'})\left(\frac{d_T\,\zeta_3}{d\,p} - \frac{d_T\,\zeta_4}{d\,p}\right)$$

sind, so folgt:

$$(\zeta_4 - \zeta_3)_{p_{3'4'}} - (p_{3'4'} - p_{3'4'})\,(v_3 - v_4)\,. \tag{10}$$

Da, wie wir im Abschnitt 4) sehen werden, das Vorzeichen der Differenz $v_3 - v_4$ beim Gleichgewichtsdruck p_{34} immer positiv sein muß, so ist die Größenbeziehung von $p_{3'4'}$ zu p_{34} nur durch das Vorzeichen der Differenz $(\zeta_3 - \zeta_4)_{p_{3'4'}}$ bestimmt. Der Gleichgewichtsdruck der beiden instabilen Formen 3′ und 4′ $p_{3'4'}$ fällt also in das Zustandsfeld derjenigen der stabilen Formen, welche beim Druck $p_{3'4'}$ den kleineren ζ-Wert hat.

Da auch die Gleichung

$$(p_{34} - p_{3'4'}) = \frac{[(\zeta_3' - \zeta_3) - (\zeta_4' - \zeta_4)]_{p_{3'4'}}}{v_3 - v_4}$$

gilt, so wird das Vorzeichen der linken Seite durch das des Zählers der rechten Seite bestimmt, und die Differenz der relativen

Digitized by Google

Instabilitäten $(\zeta_3' - \zeta_3) - (\zeta_4' - \zeta_4)$ der Formen 3′ und 4′ bei ihrem Gleichgewichtsdruck bestimmt die Differenz der beiden Gleichgewichtsdrucke in der Art, daß der Gleichgewichtsdruck der beiden instabilen Formen in das Zustandsfeld der stabilen Form fällt, deren zugehörige instabile Form die größere Instabilität hat.

Zu einem ganz analogen Resultat gelangt man bei Untersuchung der ζ-Isobaren zweier Formen zweier Kristallgruppen. Man kommt auf dem eben beschriebenen Wege zu den Gleichungen:

$$(\zeta_3 - \zeta_4)_{T_{3'4'}} = (T_{3'4'} - T_{34})(\eta_4 - \eta_3) \qquad (11)$$

oder

$$T_{3'4'} - T_{34} = \frac{[(\zeta_3' - \zeta_3) - (\zeta_4' - \zeta_4)]_{T_{3'4'}}}{\eta_3 - \eta_4},$$

aus denen man ganz analoge Schlüsse wie aus der Gleichung (10) zu ziehen hat. Auch hier fällt die Gleichgewichtstemperatur der instabilen Formen in das Zustandsfeld der stabilen Form, deren zugehörige instabile Form die größere Instabilität hat.

Die durch die Gleichungen (3) und (7) gegebenen Differenzen der ζ-Werte zweier Formen derselben Kristallgruppe können noch auf anderem Wege ermittelt werden. Es gelten nämlich die Gleichungen:

$$(\zeta_3' - \zeta_3)_{p_1'} = -\int_0^{T_1'} (\eta_3' - \eta_3)_{p_1'}\, dT$$

und

$$(\zeta_3' - \zeta_3)_{T_1'} = \int_0^{p_1'} (v_3' - v_3)_{T_1'}\, dp\,.$$

Verbindet man diese Gleichungen mit den Gleichungen (3) und (7), so erhält man die Gleichungen:

$$(v_2 - v_3)(p_1' - p_1) = -\int_0^{T_1'} (\eta_3' - \eta_3)_{p_1'}\, dT \qquad (12)$$

und

$$(\eta_2 - \eta_3)(T_1 - T_1') = \int_0^{p_1'} (v_3' - v_3)_{T_1'} \cdot dp\,. \qquad (13)$$

Man kann also die experimentell schwer zu ermittelnden Werte der beiden Integrale durch die leichter zu bestimmenden Werte der beiden linken Seiten von (12) und (13) ersetzen.


Digitized by Google

4. Die Bedingungen totaler Instabilität und partieller Stabilität.

Eine Form 3′ wird in bezug auf eine andere stabilere Form 3 total instabil sein, wenn die ζ-Fläche der Form 3′ in dem ganzen Zustandsfelde der Form 3 über der ζ-Fläche dieser Form liegt. Schneiden sich aber die ζ-Flächen der beiden Formen in dem von der Schmelzkurve umschlossenen Zustandsfelde, so sind die beiden Formen partiell stabil.

Für die Unterscheidung zwischen totaler und partieller Stabilität ist also nicht nur die Lage der beiden ζ-Flächen von Bedeutung, sondern auch die Grenzen des Zustandsfeldes anisotroper Zustände sind zu berücksichtigen. Denn es wäre möglich, daß auch die ζ-Fläche einer total instabilen Form die ζ-Fläche der stabileren Form außerhalb des Zustandsfeldes dieser Form schneidet. Tritt aber dieser Fall ein, so sind die beiden Formen gegenüber einer dritten Form in den Zustandspunkten, die der Schnittkurve ihrer beiden ζ-Flächen entsprechen, instabil, und in der Regel werden dann die beiden Formen in diesen Zustandspunkten nicht mehr realisierbar sein.

Zuerst werden wir, hauptsächlich die Lage der ζ-Isothermen und ζ-Isobaren berücksichtigend, uns über die verschiedenen Möglichkeiten der Lage dieser Kurven der beiden Formen orientieren, um dann die Fälle, in denen außer der Lage dieser Kurven noch die einer dritten Phase besonders zu beachten ist, eingehender zu diskutieren.

Betreffs der Lage der ζ-Isothermen haben wir vier Fälle zu unterscheiden, da für die Volumen der instabileren, 3′, und der stabileren Form, 3, zwei Größenbeziehungen gelten können und dasselbe für die Kompressibilitäten der beiden Formen zutrifft. Die im folgenden angegebene Größenbeziehung der Volumen beider Formen soll für den Druck von 1 kg/qcm gelten, und für die Größenbeziehung der Kompressibilitäten wollen wir annehmen, daß dieselbe bei wachsendem Druck sich nicht ändert. Nach Einführung dieser die möglichen Fälle beschränkenden Annahme, die eine Stütze in der Erfahrung findet, haben wir noch vier thermodynamisch mögliche Fälle zu unterscheiden:

Digitized by Google

$$\text{a)}\quad v_3' > v_3 \quad \text{und} \quad \frac{d_T v_3'}{dp} < \frac{d_T v_3}{dp}$$

$$\text{b)}\quad v_3' > v_3 \quad \text{und} \quad \frac{d_T v_3'}{dp} > \frac{d_T v_3}{dp}$$

$$\text{c)}\quad v_3' < v_3 \quad \text{und} \quad \frac{d_T v_3'}{dp} > \frac{d_T v_3}{dp}$$

$$\text{d)}\quad v_3' < v_3 \quad \text{und} \quad \frac{d_T v_3'}{dp} < \frac{d_T v_3}{dp}\,.$$

Den vier Möglichkeiten entsprechen vier Fälle für die Lage der beiden ζ-Isothermen zueinander, die in den Figg. 68a, b, c und d zu übersehen sind.

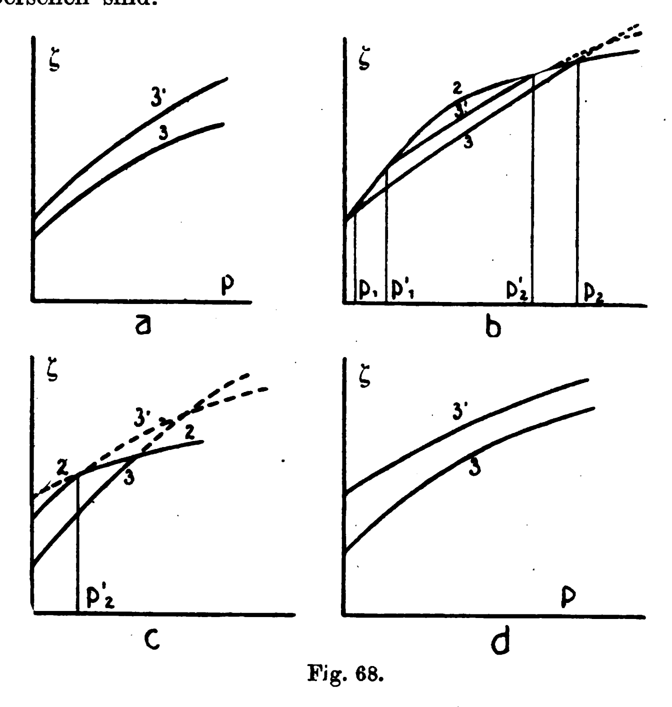


Fig. 68.

Der Fall a) ist dadurch ausgezeichnet, daß sich die beiden ζ-Isothermen überhaupt nicht schneiden können und der Fall d) dadurch, daß sich die beiden ζ-Isothermen nicht zu schneiden brauchen. In diesen beiden Fällen ist es daher auch gleichgültig, welche Lage die ζ-Isotherme einer dritten Phase zu denen der beiden Formen 3′ und 3 hat. Wenn nur ihre Lage die in den Figg. 68a und d gezeichnete ist, so ist die Form 3′ in bezug auf die Form 3 für alle Drucke bei der Temperatur dieser Schnitte

Digitized by Google

durch die ζ-Flächen total instabil. In den Fällen b und c ist aber die Lage der ζ-Isotherme der Phase 2 für die Frage, ob die Form 3′ total instabil oder partiell stabil ist, von ausschlaggebender Bedeutung: wenn nämlich der Schnittpunkt der Isothermen ζ_3' und ζ_3 über der ζ-Isotherme der Phase 2 liegt, so ist die Form 3′ total instabil, im anderen Falle partiell stabil.

Ebenso wie für $v_2 - v_3$ mit steigendem Druck ein Zeichenwechsel stattfindet, wenn v_2 bei kleinen Drucken größer ist als v_3, so kann bei steigendem Druck ein Zeichenwechsel für $v_3' - v_3$, wenn v_3' bei kleineren Drucken größer ist als v_3, eintreten.

Wenn das Volumen der instabileren Form bei Stoffen, die unter Volumenvergrößerung schmelzen, beim Druck von 1 kg größer ist als das Volumen der stabileren Form, so könnte bei Stoffen, die unter Volumenverkleinerung schmelzen, das Volumen der instabileren Form kleiner sein als das der stabileren Form. Aber die reine Thermodynamik vermag die Frage nicht zu entscheiden, geschweige denn anzugeben, bei welchem Druck die Umkehr der betreffenden Größenbeziehung eintritt.

Für die ζ-Isobaren der Formen 3′ und 3 gelten ganz analoge Beziehungen; auch hier können bei der Einschränkung, daß sich das Größenverhältnis von c'_{p_3} und c_{p_3} mit der Temperatur nicht umkehrt, vier Fälle unterschieden werden, die den diskutierten Fällen analog sind. Diese vier Fälle sind

$$\text{a)}\quad -\eta_3' > -\eta_3 \quad \text{und} \quad -\frac{c'_{p_3}}{T} < -\frac{c_{p_3}}{T}$$

$$\text{b)}\quad -\eta_3' > -\eta_3 \quad \text{und} \quad -\frac{c'_{p_3}}{T} > -\frac{c_{p_3}}{T}$$

$$\text{c)}\quad -\eta_3' < -\eta_3 \quad \text{und} \quad -\frac{c'_{p_3}}{T} > -\frac{c_{p_3}}{T}$$

$$\text{d)}\quad -\eta_3' < -\eta_3 \quad \text{und} \quad -\frac{c'_{p_3}}{T} < -\frac{c_{p_3}}{T}\,.$$

Wir werden nun hauptsächlich den Fall b) berücksichtigend, die analytischen und geometrischen Bedingungen totaler und partieller Stabilität ableiten. Der Fall b) ist deshalb von besonderem Interesse, weil, wenn für ihn die Bedingungen festgestellt sind, diese erst recht für die anderen einfacheren Fälle zutreffen.

Die Form 3′ wird in bezug auf die Form 3 bei einer konstanten Temperatur instabil sein, wenn ihre ζ-Werte, Fig. 68b, im ganzen Druckintervall zwischen den beiden Gleichgewichts-

Digitized by Google

drucken der beiden Phasen 3′ und 2 größer sind als die ζ-Werte der Form 3. Es muß also für die totale Instabilität der Form 3′ die Beziehung:

$$\zeta'_{3\,p_1'} + \int\limits_{p_1'}^{p_2'} \frac{d_T\, \zeta_3'}{d\,p}\, dp > \zeta_{3\,p_1'} + \int\limits_{p_1'}^{p_2'} \frac{d_T\, \zeta_3}{d\,p}\, dp$$

gelten.

Schreibt man hierfür

$$\zeta'_{3\,p_1'} - \zeta_{3\,p_1'} > \int\limits_{p_1'}^{p_2'} (v_3 - v_3')\, dp$$

und berücksichtigt, daß nach Gleichung (2) S. 124:

$$(\zeta_3' - \zeta_3)_{p_1'} = \int\limits_{p_1}^{p_1'} (v_2 - v_3)\, dp$$

ist, so erhält man:

$$\int\limits_{p_1}^{p_1'} (v_2 - v_3)\, dp > \int\limits_{p_1'}^{p_2'} (v_3 - v_3')\, dp\,. \tag{14}$$

Diese Größenbeziehung der beiden Integrale ist also die Bedingung totaler Instabilität der Form 3′ in bezug auf die Form 3.

Kehrt sich das Größenzeichen um, so stehen die beiden Formen im Verhältnis partieller Stabilität zueinander. Um eine Form, die in bezug auf eine Form 3 partiell stabil ist, von einer Form 3′, die in bezug auf die Form 3 total instabil ist, zu unterscheiden, werden wir sie als eine Form 4 bezeichnen. Die Bedingung partieller Stabilität ist dann durch die Beziehung:

$$\int\limits_{p_1}^{p_1'} (v_2 - v_3)\, dp < \int\limits_{p_1'}^{p_2'} (v_3 - v_4)\, dp \tag{15}$$

gegeben.

In ganz analoger Weise werden aus den ζ-Isobaren die Bedingungen totaler und partieller Instabilität abgeleitet.

Aus Fig. 65 S. 125 folgt die Beziehung:

$$\zeta_3'{}_{T_1'} + \int\limits_{T_1'}^{T_2'} \frac{d_p\, \zeta_3'}{d\,T}\, d\,T > \zeta_{3\,T_1'} + \int\limits_{T_1'}^{T_2'} \frac{d_p\, \zeta_3}{d\,T}\, d\,T,$$

schreibt man hierfür:

$$(\zeta_3' - \zeta_3)_{T_1'} > -\int\limits_{T_1'}^{T_2'} (\eta_3 - \eta_3')\, d\,T$$

Digitized by Google

und verbindet diese Beziehung mit der Gleichung (6) S. 125, so erhält man:

$$-\int_{T_1}^{T_1'}(\eta_2 - \eta_3)\,dT > -\int_{T_1'}^{T_2'}(\eta_3 - \eta_3')\,dT \tag{16}$$

als Bedingung totaler Instabilität der Form 3′ gegen die Form 3, und als Bedingung partieller Stabilität die Beziehung

$$-\int_{T_1}^{T_1'}(\eta_2 - \eta_3)\,dT < -\int_{T_1'}^{T_2'}(\eta_3 - \eta_4)\,dT. \tag{17}$$

Fällt die Gleichgewichtstemperatur T_2' unter den absoluten Nullpunkt, so ist sie durch $T = 0$ zu ersetzen.

Wenn die Beziehungen (14) und (16) bei allen Drucken und Temperaturen für die Formen 3′ und 3 erfüllt sind, so ist die Form 3′ total instabil in bezug auf die Form 3, und bei Erfüllung der Beziehungen (15) und (17) in einem gewissen Zustandsgebiet stehen die Formen 3 und 4 im Verhältnis partieller Stabilität.

Die geometrische Deutung der Bedingungen totaler Instabilität veranschaulicht die gefundenen Beziehungen. In Fig. 69 schneiden

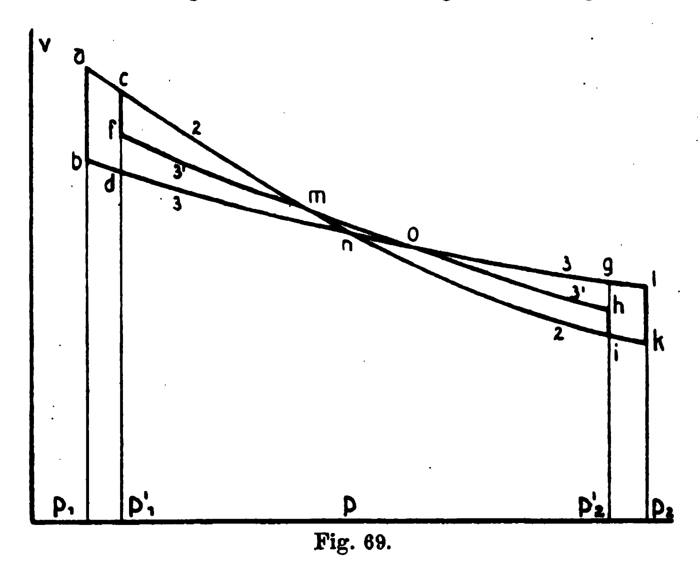


Fig. 69.

sich die Volumenisothermen der Phase 2 und der beiden Formen 3′ und 3; und zwar ist der Fall, daß die Volumenisothermen 3′ und 3 der beiden Formen 3′ und 3 sich ebenfalls schneiden, dargestellt.

Digitized by Google

Die Beziehung (14) sagt aus, daß für die Flächenstücke $a\,c\,d\,b$, $o\,g\,h$ und $o\,d\,f$ die Ungleichung

$$a\,c\,b\,d > o\,g\,h - o\,d\,f$$

gilt. Ferner gilt eine der Beziehung (14) ganz analoge Ungleichung, zu der man auf analogem Wege wie zur Beziehung (14) gelangt, nämlich die Ungleichung:

$$-\int_{p_2}^{p_2'} (v_2 - v_3)\,dp > -\int_{p_1'}^{p_2'} (v_3 - v_3')\,dp\,.$$

Die geometrische Deutung dieser Beziehung ist:

$$g\,l\,k\,i > o\,g\,h - o\,d\,f\,.$$

Außerdem gilt nach S. 44:

$$a\,b\,n = n\,l\,k$$

und

$$c\,f\,m = m\,i\,h\,.$$

Die geometrische Deutung der Beziehung (16) ist aus Fig. 70, in der die η-Isobaren der Phasen 2, 3 und 3′ dargestellt sind, zu

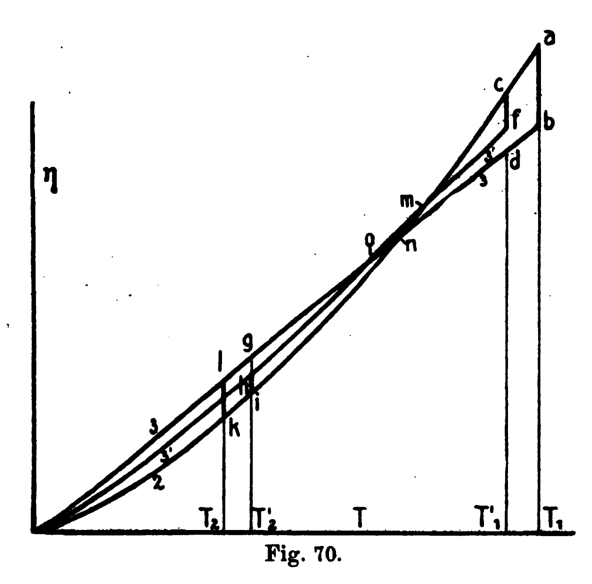


Fig. 70.

ersehen. Wenn entsprechende Beziehungen wie oben für die Flächenstücke $a\,b\,c\,d$, $o\,d\,f$ und $o\,g\,h$ erfüllt sind, so ist die Form 3′ bei allen Drucken in bezug auf die Form 3 instabil, wie oben gelten die Ungleichungen

Digitized by Google

$$a\,b\,c\,d > o\,d\,f - o\,g\,h$$

und

$$g\,l\,k\,i > o\,g\,h - o\,d\,f\,.$$

Ferner gelten nach Gleichung (5) des ersten Teils für folgende Flächenstücke die Gleichungen

$$a\,b\,n = n\,l\,k$$

und

$$c\,f\,m = m\,i\,h\,.$$

5. Die Lage der Zustandsfelder partiell stabiler Formen wird durch das Volumen und den Wärmeinhalt der Formen geregelt, und die Größenbeziehungen dieser Eigenschaften weisen auf totale oder partielle Instabilität.

Beim Überschreiten einer Gleichgewichtskurve infolge isothermer Drucksteigerung gelangt das System aus dem Zustandsfeld der Form mit größerem Volumen in das der Form kleineren Volumens. Bei isobarer Temperatursteigerung kommt das System aus dem Zustandsfelde der Form kleineren Wärmeinhaltes in das der Form größeren Wärmeinhaltes.

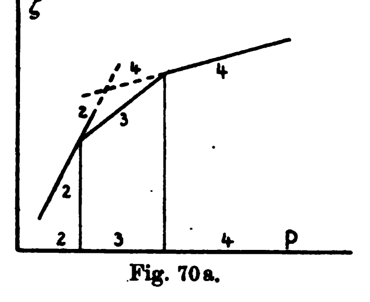


Fig. 70a.

Der Beweis dieser Sätze ist mit Hilfe der ζ-Funktion in folgender Weise zu führen.

In Fig. 70a sind die ζ-Isothermen der Flüssigkeit 2 und der beiden partiell stabilen Formen 3 und 4 gezeichnet, für die Richtung dieser Isothermen gelten in den beiden Schnittpunkten die Beziehungen

$$\frac{d_T \zeta_2}{dp} > \frac{d_T \zeta_3}{dp} \quad \text{und} \quad \frac{d_T \zeta_3}{dp} > \frac{d_T \zeta_4}{dp}\,,$$

und daher auch

$$v_2 > v_3 \quad \text{und} \quad v_3 > v_4\,.$$

Man sieht, daß, wenn diese Bezeichnungen gelten und die ζ-Isothermen sich schneiden, jede der Phasen 2, 3 und 4 ein Druckintervall besitzt, in dem sie stabil im Vergleich zu den beiden anderen Phasen ist, weil bei der Erfüllung jener Bedingungen für jede Phase ein Druckintervall existiert, in dem ihre ζ-Isotherme tiefer liegt als die der beiden anderen Phasen. Dann müssen diese

Digitized by Google

Druckintervalle, in denen die einzelnen Formen stabil sind, einander in der Reihenfolge der Volumen folgen.

In ganz analoger Weise ergibt sich aus den ζ-Isobaren der Phasen 2, 3 und 4, Fig. 70b, die Regel, daß die bei höheren Temperaturen stabilere Phase bei ihrer Bildung aus der bei tieferen Temperaturen stabilen Phase Wärme aufnehmen muß; denn die Reihenfolge der Temperaturintervalle, in denen die ζ-Isobare einer der drei Phasen tiefer liegt als die der beiden anderen Phasen, in denen also gerade diese Phase stabiler ist als die beiden anderen, fordert die Beziehungen:

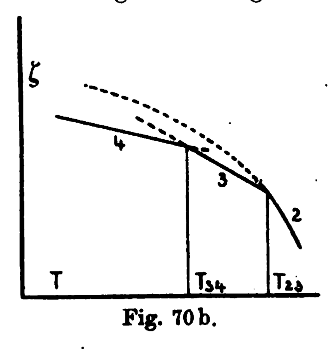


Fig. 70b.

$$\frac{d_p \zeta_4}{d T} > \frac{d_p \zeta_3}{d T} > \frac{d_p \zeta_2}{d T}$$

oder

$$-\eta_4 > -\eta_3 > -\eta_2;$$

hieraus folgt:

$$\eta_3 - \eta_4 > 0 \quad \text{und} \quad \eta_2 - \eta_3 > 0$$

und damit auch für die Umwandlungswärmen bei konstantem Druck die Beziehungen

$$(\eta_3 - \eta_4)\, T_{34} > 0 \quad \text{und} \quad (\eta_2 - \eta_3)\, T_{23} > 0\,.$$

Diese beiden Regeln werden von praktischer Bedeutung, wenn es sich darum handelt, für zwei Formen, deren Umwandlungskurven in Zustandsgebieten liegen, welche dem Experiment bisher nicht zugänglich waren, die Zustandsfelder ihrer absoluten Stabilität zu prognostizieren. Es sei hier nur auf das Beispiel Diamant und Graphit hingewiesen.

In naher Beziehung zu diesen allgemein gültigen Regeln stehen zwei andere Regeln, deren Aussagen aber nur eine gewisse Wahrscheinlichkeit zukommt.

Es ist nämlich die Wahrscheinlichkeit, daß sich die ζ-Isothermen zweier Formen bei wachsendem Druck schneiden werden, viel geringer, wenn die beiden ζ-Isothermen bei kleinen Drucken divergieren, als wenn sie konvergieren. Wenn also das Volumen der instabileren Form bei kleinen Drucken größer ist als das der stabilen Form, so ist es wahrscheinlich, daß die instabilere Form bei allen Drucken instabiler als die stabile bleibt, und wenn die

Digitized by Google

umgekehrte Größenbeziehung der Volumen besteht, so ist es wahrscheinlich, daß beide Formen partiell stabil sind.

Ebenso ist es wenig wahrscheinlich, daß die ζ-Isobaren der beiden Formen sich bei tieferen Temperaturen schneiden werden, wenn beim Schmelzpunkt der instabileren Form die beiden ζ-Isobaren divergieren, als wenn sie konvergieren. Wenn also die Entropie der instabileren Form beim Schmelzpunkt dieser Form größer ist als die der stabileren Form, oder die Schmelzwärme der instabileren Form kleiner ist als die Schmelzwärme der stabileren beim Schmelzpunkt der instabileren, so ist es wahrscheinlich, daß die instabilere Form bei allen Temperaturen unterhalb ihres Schmelzpunktes instabiler bleiben wird als die stabilere Form, und wenn für die Schmelzwärmen die umgekehrte Größenbeziehung besteht, so ist es wahrscheinlich, daß ein Stabilitätswechsel eintreten wird, daß die beiden Formen partiell stabil sind.

Es sind also die Größenbeziehungen der Volumen und der Schmelzwärmen zweier Formen verschiedener Stabilität als Kennzeichen totaler respektive partieller Stabilität zu betrachten. Wenn die instabilere Form das größere Volumen und die kleinere Schmelzwärme hat, so tritt ein Stabilitätswechsel für beide Formen wahrscheinlicherweise nicht ein, derselbe ist aber zu erwarten, wenn für die Volumen und Schmelzwärmen die umgekehrte Größenbeziehung besteht.

6. Die Schmelzkurven instabiler Formen.

Wenn das spezifische Volumen und der spezifische Wärmeinhalt einer instabilen Form größer sind, als die entsprechenden Größen der stabileren Form, so ist, wie wir sahen, die instabilere Form aller Wahrscheinlichkeit nach total instabil, d. h. die Schmelzkurve der instabileren Form verläuft im Zustandsfelde der stabileren. Die bisher vorliegenden Erfahrungen bestätigen diese Beziehung. Allerdings stößt man bei der experimentellen Prüfung dieses Satzes auf gewisse Schwierigkeiten, die durch die Unbeständigkeit der instabilen Formen gegeben sind.

1. Das Benzophenon tritt in drei Formen mit den Schmelzpunkten 48,5, 46 und 26° auf. Die Schmelzkurve der Form mit dem Schmelzpunkt 48,5° ist bis 3500 kg verfolgt worden, ein Tripelpunkt auf dieser Schmelzkurve war nicht zu finden, und beim Absuchen des Zustandsfeldes dieser Form nach Umwandlungskurven

Digitized by Google

konnten solche nicht gefunden werden. Hieraus folgt, daß in dem betreffenden Zustandsfelde die Form mit dem Schmelzpunkt 48,5° immer die stabilste bleibt. Da der Form mit dem Schmelzpunkt 26° das größere spezifische Volumen und die kleinere Schmelzwärme zukommen, so gilt für diese beiden Formen der obige Satz.

2. Für folgende Formen, bei denen das spezifische Volumen und der Wärmeinhalt der instabilen Form größer als die der stabileren sind, konnte direkt gezeigt werden, daß die Schmelzkurve der instabileren Form im Zustandsfelde der stabileren verläuft.

Die beiden Schmelzkurven der Mentholformen mit den Schmelzpunkten 42,5 und 36,5° verlaufen nach Hullet[1] bis 310 kg geradlinig und einander parallel.

Die beiden Schmelzkurven der Bibrompropionsäuren mit den Schmelzpunkten 64° und 51° divergieren nach W. Wahl[2] mit steigendem Druck deutlich. Die Bestimmungen wurden in einem Druckapparat mit Glasfenstern zwischen gekreuzten Nicols ausgeführt.

Für die beiden Formen des Acetamids und des amidocrotonsauren Äthyls sind die Schmelzkurven von F. Körber[3] bis 3000 kg bestimmt worden. Bei 20—40° Unterkühlung kristallisieren aus der Schmelze die instabileren Formen, bei etwa —20° wandeln sich diese ziemlich schnell in die stabileren um. Man kann also im druckfesten Zylinder durch Abkühlung zuerst die instabile Form herstellen, und ihre $p\,T$-Linie beim Erhitzen bestimmen, Fig. 71. Nachdem für die

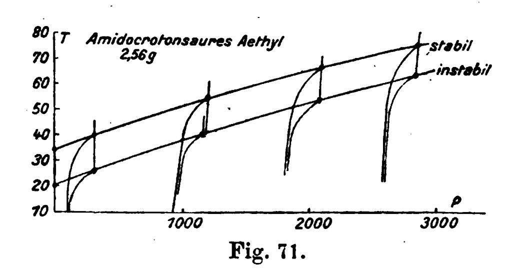


Fig. 71.

instabilere Form diese Bestimmung ausgeführt ist, kühlt man den Stoff bis auf —18° ab, um die instabilere Form in die stabilere zu verwandeln, und bestimmt dann die $p\,T$-Linie der stabileren Form.

---

[1] *Z. phys. Chem.* 28, 668 (1899).
[2] *Phil. Trans.* Ser. A, 212, 140 (1912).
[3] *Z. phys. Chem.* 82, 45 (1913).

Digitized by Google

Stoff	p	Schmelzpunkt stabil	Schmelzpunkt instabil	Schmelzpunkt-differenz
Acetamid	1	80.1	69.4	10.7
	600	91.6	81.3	10.3
	1600	103.0	92.8	10.2
	2800	111.8	103.2	8.6
Amidocrotonsaures Äthyl	1	34.0	19.9	14.1
	300	39.2	25.7	13.5
	1200	53.1	40.3	12.8
	2100	64.9	52.5	12.4
	2800	72.6	60.2	12.4
	T	Schmelzdruck stabil	Schmelzdruck instabil	Schmelzdruck-differenz
Acetamid	80	520	1	520
	85	910	260	750
	90	1370	520	850
	95	1810	870	940
	100	2380	1330	1050
	103	2830	1600	1230
Amidocrotonsaures Äthyl	33	800	1	800
	35	870	50	820
	40	1170	340	830
	45	1530	660	870
	50	1900	1000	900
	55	2320	1340	980
	60	2800	1730	1070

Für gleiche Drucke sind die Schmelzpunkte der beiden Formen und für gleiche Temperaturen die Gleichgewichtsdrucke in der Tabelle verzeichnet. Für die beiden untersuchten Stoffe nimmt die Differenz der Gleichgewichtstemperaturen mit wachsendem Druck ab, aber die Differenz der Gleichgewichtsdrucke wächst.

Von den beiden Formen jener Stoffe hat die instabilere das größere Volumen und die kleinere Schmelzwärme und daher ist es sehr wahrscheinlich, daß die Schmelzkurve der instabileren Form in ihrem ganzen Verlaufe in das Zustandsfeld der stabileren fällt, wobei zuerst die Differenzen der Gleichgewichtstemperaturen mit steigendem Druck zu- oder abnehmen können. Im letzteren Falle sind bei noch höheren Drucken wachsende Differenzen zu erwarten, während die Differenzen der Gleichgewichtsdrucke vielleicht immer mit der Temperatur zunehmen.

Die Gleichgewichtskurven der instabilen Form der Gruppe des Eises III werden auf S. 162 behandelt werden.[1]

[1] Verzeichnisse instabiler (monotroper) Formen finden sich bei O. Lehmann, *Molekularphysik* (1888); G. Tammann, *Z. phys. Chem.* 25, 442 (1898); A. H. R. Müller, *Z. phys. Chem.* 86, 178 (1913) und K. Schaeling, *Dissertation.* Marburg 1910, der 550 Kohlenstoffverbindungen untersuchte und von diesen 80 als monotrop erkannte.

Digitized by Google

7. Atomistische Deutung der thermischen Kristallgruppen.

Die Gleichgewichtskurven der Formen einer Gruppe mit anderen Phasen ordnen sich in der Weise, daß die der instabileren Form derselben Gruppe in das Zustandsfeld der stabileren fallen, und die der stabileren auf ihrem Verlauf begleiten. Diese Tatsache deutet auf eine nahe Verwandtschaft der Zustandsgleichungen der Formen einer Gruppe, die darauf zurückgeführt werden kann, daß in den Formen derselben Gruppe dieselbe Molekülart verschiedene Raumgitter besetzt, während in verschiedenen Gruppen desselben Stoffs verschiedene Molekülarten verschiedene Gitter besetzen.

a) Diese verschiedenen Molekülarten können im Verhältnis der Isomerie oder der Polymerie zueinander stehen. Wenn sie immer einander polymer wären, so hätte man zu erwarten, daß bei Stoffen, die als Flüssigkeiten ein normales Verhalten zeigen, bei ihnen also die Verdampfungswärme einen normalen Wert hat, und der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie $\frac{d\,\alpha\,(Mv)^{2/3}}{dT}$ größer als 2.0 und von der Temperatur unabhängig ist, nur eine Kristallgruppe sich findet, während bei den assoziierten Flüssigkeiten das Auftreten von zwei oder mehr Kristallgruppen wahrscheinlich ist. Auch bei ihnen könnte, wenn diese Flüssigkeiten nur zwei Molekülarten enthalten, und schon bei kleinen Drucken die Molekülart kleineren Volumens sich kristallbildend betätigt, nur eine Kristallgruppe auftreten. Immerhin wäre, wenn keine isomeren Moleküle in den Schmelzen vorkommen, zu erwarten, daß aus normalen Flüssigkeiten sich nur die Formen einer Gruppe bilden. Diese Erwartung trifft auch im allgemeinen zu, aber infolge des Auftretens isomerer Moleküle, deren Gegenwart durch jene Kennzeichen nicht angezeigt wird, treten bei gewissen normal erscheinenden Flüssigkeiten zwei und mehr Kristallgruppen auf, wie z. B. beim Benzol, beim CCl_4, CBr_4 und CH_2J_2. Da es zurzeit keine Methoden gibt, isomere Moleküle in Flüssigkeiten nachzuweisen, so erscheinen diese Fälle zur Zeit als Ausnahmen von der allgemeinen Regel.

b) Wenn in einer Flüssigkeit, wie Wasser oder Phenol, mehrere Molekülarten vorkommen, so kann man aus einem zu starken Abfall ihrer Volumenfläche über einem Streifen der $p\,T$-Ebene schließen, daß dieser Abfall durch eine Umwandlung einer Molekülart größeren Volumens in eine solche kleineren Volumens durch den wachsenden Druck bedingt wird.


Digitized by Google

Die Richtung dieses Streifens auf der $p\,T$-Ebene, sein dT/dp-Wert, muß gleich sein dem Quotienten der Volumenänderung Δv und der Entropieänderung R_p/T bei der Umwandlung der Gewichtseinheit der Molekülart großen Volumens in die kleineren Volumens; denn für die Änderung der Gleichgewichtskonstante K einer Reaktion bei konstantem Druck gilt:

$$\frac{d \ln K}{d T} = - \frac{R_p}{R T^2}$$

und für jene Änderung bei konstanter Temperatur gilt:

$$\frac{d \ln K}{d p} = - \frac{\Delta v}{R T},$$

also gilt für dieselbe Änderung der Gleichgewichtskonstanten K die Gleichung

$$\frac{d T}{d p} = \frac{\Delta v\, T}{R_p},$$

welche die gleichzeitige Änderung von p und T angibt, die vorgenommen werden muß, damit sich die Konzentrationen beider Molekülarten nicht ändern. Diese Gleichung ist mit der für das Gleichgewicht zweier Kristallarten, die aus denselben beiden Molekülarten bestehen, identisch. Ihr Unterschied besteht darin, daß bei der Umwandlung von Kristallarten Δv und R_p sich auf die Masseneinheit beziehen, während bei der Umwandlung in der homogenen Flüssigkeit sie sich nicht auf die Masseneinheit der Flüssigkeit, sondern auf eine größere Menge der Flüssigkeit beziehen, weil neben den beiden fraglichen Molekülarten noch erhebliche Mengen anderer vorhanden sein können. Immerhin ist zu erwarten, daß, wenn sich jene Umwandlung auf der Volumenfläche deutlich kenntlich macht, die Richtung ihres Streifens auf der $p\,T$-Ebene mit der entsprechenden Umwandlungskurve zusammenfallen wird, und daß dieser Streifen die Schmelzkurve in der Nähe der Umwandlungskurve beider Formen schneiden wird. Das findet beim Wasser und Phenol in der Tat statt. (Siehe ihre Zustandsdiagramme.) Darin ist aber eine Bestätigung der Annahme zu erblicken, daß für die Kristallbildung nur solche Moleküle in Betracht kommen, die schon in der Flüssigkeit vorhanden sind, und daß sich zwecks Kristallisation keine neuen Molekülarten bilden. Die Flüssigkeiten, aus denen sich mehrere Kristallgruppen ausscheiden, erscheinen also hiernach als Gemische mehrerer Molekülarten, von denen jede befähigt ist, eine Kristallgruppe zu bilden. In dem Druck-Temperaturgebiet der Schmelzkurve einer bestimmten

Digitized by Google

Kristallgruppe ist die Schmelze reich an der Molekülart, welche die Gitter dieser Gruppe besitzt. Beim Übergang zur Schmelzkurve einer anderen Gruppe verarmt die Flüssigkeit an dieser Molekülart und die Konzentration der nunmehr sich kristallbildend betätigenden Molekülart wächst.

c) Schließlich gibt es noch eine Tatsache, die darauf hinweist, daß an der Kristallbildung sich nur Molekülarten beteiligen, die in der Flüssigkeit als solche schon vorhanden sind. Da mit wachsendem Druck die Flüssigkeiten an Molekülarten größeren Volumens verarmen, so ist zu erwarten, daß bei höheren Drucken sich nur Molekülarten kleineren Volumens kristallbildend betätigen werden. Hieraus folgt, daß die Umwandlungskurven, welche die Schmelzkurve schneiden, immer unterhalb der Parallelen zur p-Achse liegen werden, die durch den betreffenden Tripelpunkt geht. Denn würden sie oberhalb dieser Parallelen liegen wie in Fig. 72, so würde die Form II ein größeres Volumen haben als die Form I, und doch würde sie aus der Flüssigkeit erst bei höheren Drucken entstehen als die Form I, was mit der Annahme der Verarmung der Flüssigkeit an Molekülen größeren Volumens bei wachsendem Druck im Widerspruch steht. Daher ist zu erwarten, daß die durch Fig. 72 dargestellte Lage dieser Umwandlungskurve, welche die Schmelzkurve schneidet, nicht vorkommt, und in der Tat ist eine solche Lage dieser Umwandlungskurve, obwohl sie, thermodynamisch betrachtet, dieselbe Wahrscheinlichkeit hat, wie die Umwandlungskurven anderer Lagen, nie mit Sicherheit beobachtet worden.

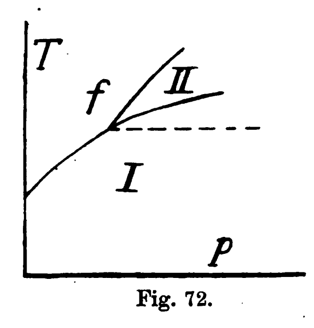


Fig. 72.

Aus normalen Flüssigkeiten, die nur eine Molekülart enthalten, also weder isomere noch polymere Molekülarten, bilden sich nur die Formen einer Kristallgruppe K, K', K'' ... Aus nicht normalen Flüssigkeiten können sich die Formen verschiedener Kristallgruppen K_1, K_1', K_1'' ... und K_2, K_2', K_2'' ... bilden. Diese Folgerung aus der Annahme, daß die in einer Flüssigkeit vorhandenen Molekülarten sich unabhängig voneinander kristallbildend betätigen können, wird durch die Erfahrung im allgemeinen bestätigt.[1]

[1] *Z. phys. Chem.* 82, 172 (1913).

Digitized by Google

8. Bestimmung des Molekulargewichtes der kristallbildenden Molekülarten.

Als Moleküle werden die Massen eines Stoffes, die sich in seinem Dampf selbständig bewegen, bezeichnet. Bei Temperaturen tief unterhalb des Schmelzpunktes sind die Moleküle im Raumgitter fixiert, indem ihre Atome um die Punkte von ineinander gestellten Raumgittern schwingen. Die Energie der Schwingungen der Moleküle im Gitter bei tieferen Temperaturen scheint sehr gering zu sein, da für die spezifischen Wärmen der Verbindungen das Gesetz von Neumann-Kopp gilt. Hier verliert der Begriff des Moleküls seine Bedeutung und man hat daher sagen dürfen, das Molekulargewicht eines Kristalls ist gleich seinem Gewicht.

Bei Annäherung an den Schmelzpunkt tritt aber auch in Kristallen komplizierter Zusammensetzung nachweisbare Diffusion ein. Daher darf man in diesen Temperaturgebieten sehr wohl vom Molekulargewicht der Kristalle sprechen. Es scheint, daß in der Regel nur eine Molekülart einen Kristall aufbaut, auch wenn die Schmelze mehrere Molekülarten enthält.

Die molekulare Entropieänderung beim Schmelzen, $r_p \cdot M/T_1$, (r_p die Schmelzwärme pro 1 g in cal, M das Molekulargewicht und T_1 die absolute Temperatur des Schmelzpunktes), schwankt nach P. Walden[1] für normale Flüssigkeiten um den Wert 13.5 cal. Das trifft für Stoffe zu, deren Moleküle aus mehr als 6—8 Atomen aufgebaut sind. Bei der Kristallisation von Flüssigkeiten, die Gemische mehrerer Molekülarten sind, kommt noch hinzu die Umwandlungswärme der anderen Molekülarten, die sich in die Molekülart umwandeln, welche den sich bildenden Kristall aufbaut. Sie ergibt sich als Produkt dieser Umwandlungswärme w pro 1 g, multipliziert mit dem Gewicht der sich umwandelnden Molekülart Δa in einem Gramm der Schmelze. Für Molekülmischungen ergibt sich also:

$$\frac{r_p M}{T_1} \pm \frac{\Delta a \cdot w}{T_1} = 11 \text{ bis } 16 \text{ cal.}$$

Bei den normalen Flüssigkeiten ist $\Delta a = 0$, daher gilt für sie die Regel von Walden, und eine Bestimmung des Molekulargewichtes der kristallbildenden Moleküle ist dann möglich. Sie ist aber auch ausführbar, wenn w einen verschwindend kleinen Wert hat. Das trifft für die Eisarten I, III, V und VI zu, und da diese

[1] *Z. f. Elektroch.* 14, 713 (1908).

Digitized by Google

Eisarten fast denselben Wert r_p/T_1 haben, so können ihre Molekulargewichte nicht verschieden sein. Es berechnen sich für diese Eisarten Molekulargewichte von 53—60, während der Formel $(H_2O)_3$ der Wert 54 entspricht. Da aber die einfache Formel des Wassers nur drei Atome enthält, so ist dieses Molekulargewicht fraglich, weil bei Stoffen mit wenigen Atomen im Molekül die Regel Waldens nicht zutrifft. Sicher aber erscheint es, daß das Molekulargewicht der genannten Eisarten nicht verschieden ist, daß also der Unterschied ihrer Moleküle nicht auf Polymerie, sondern auf Isomerie zurückzuführen ist.

Der Grund dieser Isomerie braucht nicht in einer verschiedenen Gruppierung der Atome im Molekül gesucht zu werden; nur ihre gegenseitigen Abstände im Molekül ändern sich entsprechend den hier recht erheblichen Volumenänderungen beim Übergange einer Form in die andere.

Diese Art der Isomerie kommt beim Wasser mehrmals vor und ist auch beim Phenol, o-Kresol, Essigsäure, Urethan, AgJ, $KClO_3$, NH_4HSO_4 und sogar beim Benzol beobachtet worden. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß die Gleichgewichtskurven zweier Kristallarten sehr steil verlaufen, oder ihre dT/dp-Werte sehr groß sind, daß also die Energiedifferenz der beiden Formen fast gleich ist der äußeren Arbeit bei der Umwandlung. Diese Formen gleichen also elastischen Federn, die sich beim Zusammendrücken gar nicht oder nur wenig erwärmen.

Wenn diese Isomerie eine allgemeine Eigenschaft der Moleküle sein sollte, so wären bei allen Stoffen steil verlaufende Umwandlungskurven zu erwarten. Bei einem Teil der Stoffe würden diese Umwandlungskurven bei relativ kleinen Drucken, bei anderen bei sehr viel höheren auftreten.

Bemerkenswert ist, daß diese Art der Isomerie besonders häufig bei assoziierten Flüssigkeiten vorkommt, für die der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie kleiner als 2.0 ist. Demnach wären gerade die zur Assoziation neigenden Molekülarten zu dieser Isomerie besonders befähigt, während die Moleküle normaler Flüssigkeiten ihr Volumen in der beschriebenen Weise entweder überhaupt nicht, oder erst bei sehr viel höheren Drucken verkleinern. Eine merkwürdige Zwischenstellung nimmt das Benzol ein, für das Bridgman eine steil verlaufende Umwandlungskurve bei $p = 12000$ kg gefunden hat.

Digitized by Google

9. Die Tripelpunkte.

a) *Unterschied der Richtungen der Sublimations- und Dampfdruckkurve im Tripelpunkt.*

Die Dampfdruckkurve und die Sublimationskurve müssen sich im Tripelpunkte schneiden, oder in diesem Punkte müssen die Tangenten an beiden Kurven verschiedene Richtungen haben. Für beide Kurven gelten die Gleichungen:

$$\frac{dp'}{dT} = \frac{R_p'}{\Delta v' T} \quad \text{und} \quad \frac{dp''}{dT} = \frac{R_p''}{\Delta v'' T}.$$

Die Sublimationswärme minus der Verdampfungswärme der Flüssigkeit ist gleich der Schmelzwärme $R_p'' - R_p' = R_p$. Berücksichtigt man das, und vernachlässigt die Volumendifferenz Δv beim Schmelzen, setzt also $\Delta v' = \Delta v'' = v$, dem spezifischen Volumen des Dampfes, so ergibt sich:

$$\frac{dp''}{dT} - \frac{dp'}{dT} = \frac{R_p}{vT}.$$

Der Winkel, unter dem sich die Sublimations- und Dampfdruckkurve schneiden, wird also bei großem v ein sehr kleiner sein. In der Tat hat es Schwierigkeiten bereitet, für Wasser und Eis die Forderung dieser Gleichung zu erweisen. Juhlin[1] hat für unterkühltes Wasser und Eis die Differenz $p' - p''$ gemessen und ein zu erwartendes Maximum dieser Differenz gefunden.

t^0	$p' - p''$
− 2.5	0.083 mm
− 6.0	0.135
− 10.0	0.198
− 15.5	0.214
− 20.0	0.199

Wenn der Tripelpunkt bei erheblich größerem Druck liegt, wie beim PH_4J, so wird v außerordentlich viel kleiner. Dadurch wird die Richtungsdifferenz zwischen Sublimations- und Dampfdruckkurve sehr erheblich größer und muß dann ohne Einführung der Annäherung: $\Delta v' = \Delta v'' = v$ berechnet werden.

b) *Das Volumen-Entropie-Diagramm.*[2]

Das Diagramm auf der pT-Ebene leidet in einer Beziehung an einer Unvollständigkeit, es sagt nichts über die Mengen des

[1] *Bihg. Svenska, Ak Handl.* 17 (I), 1 (1894).

[2] J. W. Gibbs, *Scientific papers* I. 20—32.

Digitized by Google

Stoffes, die in verschiedenen Phasen verteilt sind, aus. Will man auch die Mengen angeben, so müssen andere Parameter gewählt werden. Von allen möglichen Diagrammen dieser Art hat ein Diagramm ganz besondere Vorzüge, nämlich das Volumen-Entropie-Diagramm.

Trägt man für die Masseneinheit des Stoffes auf der Abszissenachse die Volumina, v, und auf der Ordinatenachse die Entropien, η, des Stoffes auf, so erhält man für einen Tripelpunkt drei getrennte Punkte, deren Koordinaten für jede der Phasen die Volumina und Entropien der Masseneinheit des Stoffes geben, nämlich die Punkte 1, 2 und 3 (Fig. 73), deren Verbindungen untereinander ein Dreieck bilden. Sind die Entropien und Volumina der Masseneinheit der drei Phasen η_1, η_2, η_3 und v_1, v_2, v_3 gegeben, so erfährt man, wenn x, y und $1-x-y$ die Bruchteile der Masseneinheit, welche in den drei Phasen 1, 2 und 3 verteilt ist, bezeichnen, das Volumen und die Entropie des aus drei Phasen bestehenden Systems durch die Gleichungen:

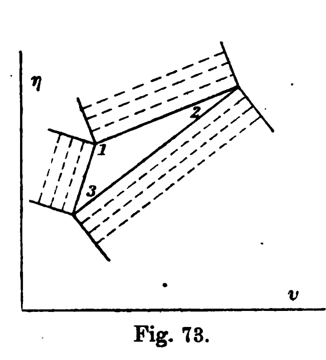


Fig. 73.

$$v = x\,v_1 + y\,v_2 + (1 - x - y)\,v_3\,,$$

$$\eta = x\,\eta_1 + y\,\eta_2 + (1 - x - y)\,\eta_3\,.$$

Die Koordinaten v und η geben also den Schwerpunkt des Dreiecks, wenn die Massen x, y und $1 - x - y$ in den Eckpunkten des Dreiecks vorhanden sind. Alle möglichen Zustände eines Stoffes, die derselbe, in drei Phasen verteilt, bei Änderung des Volumens annehmen kann, werden durch Punkte, die in die Dreiecksfläche 1 2 3, fallen, dargestellt. Wird durch Volumenänderung die Menge einer Phase gerade zum Verschwinden gebracht, so wird der Zustand des jetzt in zwei Phasen verteilten Stoffes durch einen Punkt auf einer der Dreiecksseiten dargestellt.

Ändert man den Druck und die Temperatur ein wenig und zwar so, daß die beiden Phasen miteinander im Gleichgewicht bleiben, so rückt der Punkt, welcher den Zustand des Stoffes bestimmt, von der Dreiecksseite ab und kommt in eines der drei Zweiphasengebiete. Diese sind durch je zwei Kurven begrenzt. Eine Gerade, Konode, verbindet zwei zugehörige Punkte jener Kurvenpaare. Jeder der beiden Punkte ist durch die η- und v-Werte der beiden im Gleich-


Digitized by Google

gewicht befindlichen Phasen bestimmt. Die Systeme mit variabeln Mengen beider Phasen werden durch die Punkte der Konode dargestellt. Die Mengen beider Phasen verhalten sich umgekehrt wie die beiden Konodenstücke.

Die Richtung jener drei Kurvenpaare ist senkrecht zur zugehörigen Dreiecksseite und die ihr benachbarten Konoden verlaufen fast parallel den Dreiecksseiten.

Die Richtung einer Dreiecksseite ist durch den Quotienten

$$\frac{\varDelta \eta}{\varDelta v} = \frac{\eta_2 - \eta_1}{v_2 - v_1}$$

gegeben. Dieser ist gleich dem Tangens des Winkels, den die Dreiecksseite mit der v-Achse bildet. $\varDelta\,\eta$ ist aber gleich der entsprechenden Umwandlungswärme R_p, gemessen in mechanischem Maße, dividiert durch die Temperatur des Tripelpunktes: $\varDelta\,\eta = R_p / T_0$. Demnach folgt

$$\frac{\varDelta \eta}{\varDelta v} = \frac{R_p}{T_0 \varDelta v},$$

und für die Richtung der Senkrechten zur Dreiecksseite

$$-\frac{\varDelta v}{\varDelta \eta} = \left(\frac{dT}{dp}\right) \quad \text{oder} \quad \frac{\varDelta v}{\varDelta \eta} = -\left(\frac{dT}{dp}\right).$$

Errichtet man auf den Seiten des Dreiecks Senkrechte, die vom Dreieck aus ausstrahlend in einem beliebigen Punkte innerhalb desselben sich treffen, und druckt nach einer Drehung von

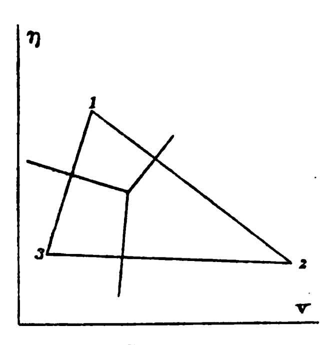


Fig. 74 a.

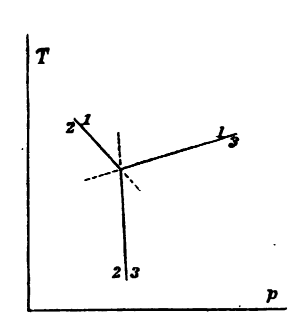


Fig. 74 b.

180^0 um die η-Achse dieses Liniensystem auf der $p\,T$-Ebene ab, so erhält man die Richtung der Gleichgewichtskurven im $p\,T$-Diagramm. Siehe Fig. 74 a u. b.

Jene Stücke der Senkrechten auf den Dreiecksseiten bis zum Punkte, in dem sie sich treffen, entsprechen den Gleichgewichts-

Digitized by Google

kurven absoluter Stabilität, ihre Verlängerungen über diesen Punkt hinaus sind zum Teil realisierbar, aber von nicht absoluter Stabilität. Da die Verlängerung einer der Senkrechten über den Schnittpunkt der drei Senkrechten hinaus immer zwischen zwei andere Senkrechte fallen muß, so folgt, daß im pT-Diagramm die Verlängerung einer der absolut stabilen Gleichgewichtskurven über den Tripelpunkt hinaus, wobei sie die absolute Stabilität verliert, zwischen zwei absolut stabile Gleichgewichtskurven fallen muß. Wir sind hier auf anderem Wege als auf S. 55 zum Beweis dieses Satzes gelangt.

Wenn es sich um zwei Schmelzkurven und eine Umwandlungskurve handelt, nimmt dieser Satz folgende Spezialform an: die Schmelzkurve, welche bei Temperaturen oberhalb des Tripelpunktes absolut stabile Gleichgewichte darstellt, kann nur steiler verlaufen, einen größeren dT/dp-Wert haben, als die andere Schmelzkurve. Infolgedessen kann eine Krümmung der Schmelzkurven zur Druckachse ihren Grund nie im Auftreten neuer polymorpher Modifikationen haben.

c) *Die Lage der Umwandlungskurven der Formen zweier Kristallgruppen.*

Wenn den beiden Systemen zweier sich schneidenden Gleichgewichtskurven eine Phase gemeinsam ist, so muß über dem Schnittpunkt der beiden Gleichgewichtskurven auf der pT-Ebene der Schnittpunkt dreier ζ-Flächen liegen, und dem entsprechend muß der Schnittpunkt der beiden Gleichgewichtskurven ein Tripelpunkt sein. Die Erfüllung der Bedingung, daß den Systemen zweier sich schneidenden Gleichgewichtskurven eine Phase gemeinsam sei, ist notwendig aber auch hinreichend dafür, daß der Schnittpunkt die Eigenschaft eines Tripelpunktes besitzt. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, dann können zwei Gleichgewichtskurven sich ebenfalls schneiden, ihr Schnittpunkt wird aber dann nicht ein Tripelpunkt sein. Nach einer dritten in diesen Schnittpunkt treffenden Gleichgewichtskurve ist dann nicht zu suchen.

Da zwei sich schneidende Sublimationskurven oder die Dampfdruckkurve und eine Sublimationskurve, sowie zwei Schmelzkurven in ihren Systemen eine Phase, den Dampf oder die Flüssigkeit gemein haben, so muß, wenn sich zwei dieser Gleichgewichtskurven schneiden, ihrem Schnittpunkt ein Tripelpunkt entsprechen. Dabei ist es gleichgültig, ob in den zu den Gleichgewichtskurven gehörigen Systemen nur absolut stabile Phasen oder auch Phasen verschiedenen

Digitized by Google

Grades der Instabilität auftreten. Bei den Umwandlungskurven kann aber, wenn außer absolut stabilen Formen auch instabile Formen in den Systemen auftreten, der Fall vorkommen, daß zwei Umwandlungskurven sich schneiden, deren Systemen keine Phase gemeinsam ist, dann hat aber auch der Schnittpunkt der beiden Umwandlungskurven nicht die Eigenschaften eines Tripelpunktes.

Die Formen, deren ζ-Flächen einander nicht schneiden, wollen wir zu einer Gruppe zusammenfassen und eine solche Gruppe von Formen eine Kristallgruppe nennen. Zu einer Kristallgruppe gehören einerseits eine total und absolut stabile Form nebst einer

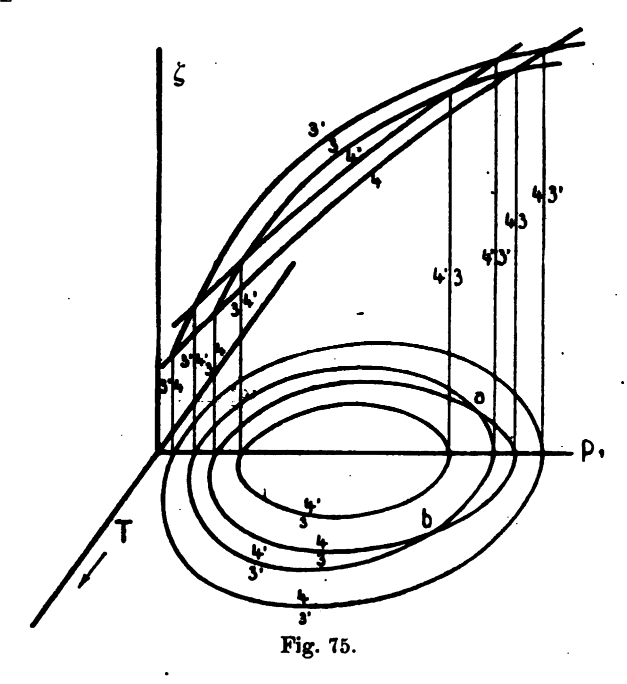


Fig. 75.

Reihe von total instabilen Formen verschiedenen Grades der Instabilität, andererseits aber auch eine partiell und absolut stabile Form mit ihren instabilen Formen, deren ζ-Flächen sich weder untereinander noch mit der ζ-Fläche der absolut stabilen Form schneiden.

Untersuchen wir nun die Lage der vier Umwandlungskurven, welche auftreten können, wenn im System zweier absolut und partiell stabiler Formen je eine oder auch beide Formen durch eine instabilere der zugehörigen Kristallgruppe ersetzt werden. Es sind also zwei stabile Formen 3 und 4 und zwei instabile Formen 3′ und 4′

Digitized by Google

gegeben. Die ζ-Flächen der Formen 3 und 3′ sowie die der Formen 4 und 4′ sollen einander nicht schneiden, dagegen sollen sich die ζ-Flächen der Formen 3 und 4, 3′ und 4, 3 und 4′ sowie die der Formen 3′ und 4′ schneiden.

Das Zustandsfeld der Form 4 möge von dem der Form 3 vollständig umschlossen werden. Wenn auch in Wirklichkeit dieser Fall vielleicht nicht vorkommt, so lassen sich doch aus diesem Fall leicht die realen Fälle durch Verschiebung der $p\,T$-Achsen gegen die festliegend gedachten Gleichgewichtskurven ableiten.

Fig. 75 stellt einen Schnitt durch die ζ-Flächen der vier Formen 3, 3′, 4 und 4′ für eine konstante Temperatur dar. Außerdem sind auf der $p\,T$-Ebene die vier möglichen Gleichgewichtskurven gezeichnet. Jede dieser Gleichgewichtskurven durchschneidet die der p-Achse parallele Gerade p_1 in 2 Punkten. Diese Punkte sind die Projektionen der Schnittpunkte zweier ζ-Isothermen, und durch diese Punkte müssen notwendigerweise die Gleichgewichtskurven der Zweiphasensysteme gehen.

Man sieht, daß die Gleichgewichtskurve der beiden stabilsten Formen, 3 und 4, zweier Kristallgruppen, die Kurve 3 4, von der Gleichgewichtskurve der stabilen Form 4 und der instabilen Form 3′, von der Kurve 4 3′, umschlossen wird, weil die ζ-Fläche der Form 3′ über der der Form 3 liegt und beide Flächen von der tiefer liegenden ζ-Fläche ein und derselben Form 4 geschnitten werden. Daher können auch die Projektionen der beiden räumlichen Schnittkurven der ζ-Flächen 3 und 4 sowie 3′ und 4 sich nicht schneiden.

Wenn aber die beiden ζ-Flächen der Formen einer Kristallgruppe, die übereinander liegen, von der ζ-Fläche der stabilsten Form einer anderen Kristallgruppe geschnitten werden, und das Zustandsfeld dieser Form die der beiden anderen Formen umschließt, dann kehrt sich die Lage der beiden Gleichgewichtskurven um. Die Gleichgewichtskurve der beiden stabileren Formen 3 und 4, umschließt die Gleichgewichtskurve der beiden Formen 3 und 4′, weil jetzt die beiden ζ-Flächen der Formen 4 und 4′ von einer Fläche geschnitten werden, die über ihnen liegt, während im ersten Fall die beiden ζ-Flächen 3 und 3′ von der Fläche 4, die unter ihnen liegt, geschnitten werden.

Aus Fig. 76, einem Schnitt senkrecht zur p-Achse bei konstantem Druck durch die ζ-Flächen derselben vier Formen, ist naturgemäß dasselbe wie aus dem Schnitt senkrecht zur T-Achse durch die vier ζ-Flächen Fig. 75 zu ersehen.

Digitized by Google

Wenn also in einem Zweiphasensystem die eine der beiden Formen, deren Zustandsfeld von dem der anderen umschlossen wird, durch eine instabilere Form derselben Kristallgruppe ersetzt wird, so fällt das Zustandsfeld der instabileren Form vollständig in das der stabileren Form, und wenn von den beiden Formen die andere durch eine instabilere ersetzt wird, so wird das Zustandsfeld der instabileren Form nie an die Grenzen des der stabileren Form heranreichen. Es kann also eine instabile Form mit einer stabileren Form einer anderen Kristallgruppe nur in solchen Zu-

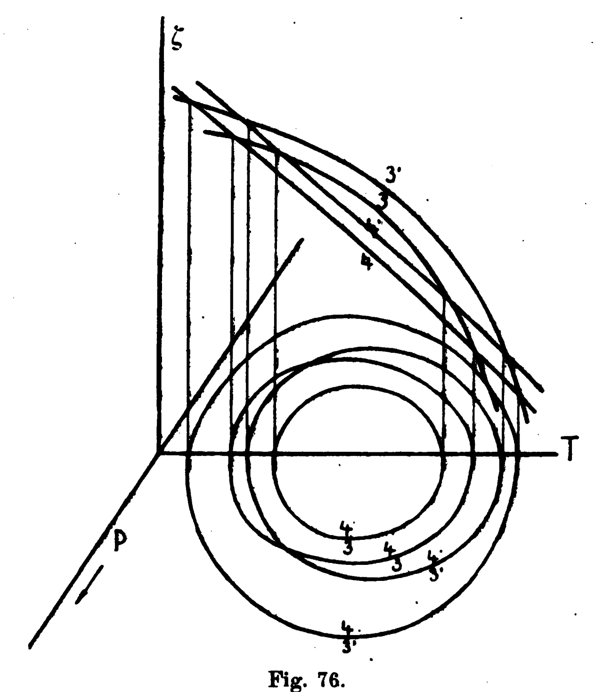


Fig. 76.

standspunkten ins Gleichgewicht kommen, die außerhalb des Zustandsfeldes der stabileren Form liegen. Oder eine absolut stabile Form kann mit einer nicht absolut stabilen Form einer anderen Kristallgruppe nur in Zustandspunkten ins Gleichgewicht kommen, in denen die absolut stabile Form ihre absolute Stabilität verloren hat.

Wir haben soeben eingesehen, daß bei Ersetzung einer der stabileren Formen durch je eine instabilere die Gleichgewichtskurven der drei möglichen Systeme sich nicht schneiden können. Werden aber die beiden stabileren Formen verschiedener Kristall-

Digitized by Google

gruppen zugleich durch zwei instabilere Formen je einer der beiden Kristallgruppen ersetzt, so können die Gleichgewichtskurven des stabileren und des instabileren Formenpaares sich schneiden. Diese Schnittpunkte können aber nie die Eigenschaften eines Tripelpunktes haben, weil über diesen Schnittpunkten nicht die Schnittpunkte von je drei ζ-Flächen liegen. Die räumliche Schnittkurve der beiden ζ-Flächen 3′ und 4′ liegt über der Schnittkurve der beiden ζ-Flächen 3 und 4, es schneiden sich nur die Projektionen dieser beiden Raumkurven auf der $p\,T$-Ebene, nicht aber die beiden Raumkurven selbst. In Fig. 75 ist zu sehen, daß in dem hier dargestellten Falle von den Drucken, bei denen sich die ζ-Isothermen der beiden instabilen Formen 3′ und 4′ schneiden, der eine außerhalb, der andere innerhalb des Druckintervalles liegt, das die Gleichgewichtskurve 3 4 aus der Geraden p_1 ausschneidet. Die Folge hiervon ist, daß sich die beiden Gleichgewichtskurven 3 4 und 3′ 4′ zweimal, in den beiden Punkten a und b, schneiden müssen. Ganz analoge Verhältnisse findet man bei der Untersuchung der ζ-Isobaren, Fig. 76.

Schließlich kann man auch den Satz, der die Bedingungen der Bildung eines Schnittpunktes zweier Gleichgewichtskurven, dem die Eigenschaften eines Tripelpunktes abgehen, feststellt, umkehren und behaupten: wenn sich zwei Gleichgewichtskurven schneiden und ihrem Schnittpunkt die Kennzeichen eines Tripelpunktes fehlen, so sind die beiden Formen der einen Gleichgewichtskurve instabiler als die beiden Formen der anderen Gleichgewichtskurve.

d) *Die Volumenänderungen und Umwandlungswärmen im Tripelpunkt.*

Die Gleichungen, welche die Volumenänderungen und Umwandlungswärmen in einem Tripelpunkte verbinden, sind folgende:

$$\Delta v_{12} + \Delta v_{23} - \Delta v_{13} = 0\,. \tag{1}$$

Vollzieht man also in einem Tripelpunkte einen Kreisprozeß, indem man die Masseneinheit eines Stoffes, die sich ursprünglich in der Phase 1 befindet, in die Phase 2, dann in die Phase 3, und schließlich in die Phase 1 überführt, so ist die Summe der äußeren Arbeiten bei diesem isothermen und isobaren Kreisprozeß, wenn Gleichung (1) gilt, gleich Null. Daraus folgt für die Umwandlungswärmen die Gleichung:

$$R_{12} + R_{23} - R_{13} = 0\,. \tag{2}$$

Digitized by Google

Ferner gelten die Gleichungen:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{12} = \frac{\varDelta v_{12}\, T_0}{R_{12}}, \quad \left(\frac{dT}{dp}\right)_{23} = \frac{\varDelta v_{23}\, T_0}{R_{23}}, \quad \left(\frac{dT}{dp}\right)_{13} = \frac{\varDelta v_{13}\, T_0}{R_{13}}. \qquad (3)$$

Sind je zwei der $\varDelta\, v$- und R-Werte bekannt, so ist das Dreieck im $\eta\, v$-Diagramm bestimmt und auch die dT/dp-Werte können konstruiert werden. In praxi ist es aber viel leichter, die Richtung einer Gleichgewichtskurve zu bestimmen, als die Bestimmung einer Volumenänderung oder Umwandlungswärme besonders bei höheren Drucken auszuführen. Sind die dT/dp-Werte bekannt, so ist damit eine Schar von Dreiecken, die dem Fundamentaldreiecke ähnlich sind, konstruierbar. Ist ferner noch ein $\varDelta\, v$-Wert, oder, was seltener vorkommt, ein R-Wert bekannt, so ist das Fundamentaldreieck bestimmt; dann können alle übrigen $\varDelta\, v$- und η- bzw. R-Werte direkt im $\eta\, v$-Diagramm abgelesen werden. Über diese Sätze ist auch nachzulesen bei E. Riecke[1], L. Natanson[2] und H. W. Bakhuis Roozeboom.[3]

VII. Die Zustandsdiagramme.

1. Das Zustandsdiagramm des Wassers.

Komprimiert man gewöhnliches Eis bei -30^0 bis 2500 kg, so sinkt der Druck plötzlich auf 2200 kg und ändert sich zuerst bei starker Volumenverkleinerung des Eises nicht. Nachdem sich die ganze Menge des gewöhnlichen Eises in eine dichtere Eisart III umgewandelt hat, beginnt nach einer Volumenverkleinerung der Druck wieder zu steigen. Läßt man dann den Druck sinken, so sinkt er regelmäßig entsprechend der Volumenvergrößerung. Zwischen 1800 und 1500 kg springt aber der Zeiger des Manometers plötzlich wieder auf 2200 kg und bleibt bei diesem Druck, wenn das Volumen weiter vergrößert wird, bis schließlich die ganze Menge des dichteren Eises in das gewöhnliche übergeführt ist, um dann bei weiterer Volumenvergrößerung regelmäßig zu fallen.

Der Druck 2200—2220 kg ist offenbar der Gleichgewichtsdruck zweier Eisarten. Je nachdem man den Versuch zwischen -30^0

---

[1] E. Riecke, *Z. phys. Chem.* **6**, 411 (1890).

[2] L. Natanson, *Wied. Ann.* **42**, 178 (1891).

[3] H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte 1, 94 (1901).

Digitized by Google

und -50^0 oder bei -70^0 bis -80^0 ausführt, gelangt man auf zwei verschiedene Gleichgewichtskurven, die Gleichgewichtskurven des gewöhnlichen Eises I mit dem dichteren Eis III oder die des Eises I mit dem Eise II, das ein wenig dichter als das Eis III ist. Aus diesen Versuchen ist zu ersehen, daß die Sprengkraft des gefrierenden Wassers eine begrenzte ist. Der Druck kann beim Gefrieren des Wassers nicht über etwa 2500 kg wachsen, da bei diesem Druck die spontane Bildung des Eises III einsetzt.

Damit war die Existenz zweier verschieden dichter Eisarten erwiesen.[1] Auch bei gewöhnlichem Druck können die Eisarten III und II erhalten werden, indem man das Stahlgefäß, in dem sie hergestellt wurden, in flüssiger Luft abgekühlt, den Druck erniedrigt, das Gefäß öffnet, und die dichteren Eisarten demselben entnimmt. Beim Erwärmen geht das Eis III bei etwa -130^0 in das Eis I über, indem das kompakte Stück zu einem feinen Mehl beträchtlichen Volumens zerrieselt.[2]

10 Jahre nach der Auffindung der Eisarten III und II nahm Bridgman[3] diese Untersuchungen wieder auf und konnte sie bis zu 20000 kg ausdehnen. Dabei ergab sich, daß das Eis III in eine noch dichtere Eisart V bei 3700 kg, und daß die Eisart V bei 6300 kg wiederum in eine noch dichtere Form, das Eis VI, umgewandelt werden kann. Nach dem Erscheinen dieser Arbeit hat der Verfasser[4] die Untersuchung von instabilen Eisformen aufgenommen, weil hier die Möglichkeit des Nachweises der totalen Instabilität gewisser Formen und ihrer Zuordnung zu bestimmten thermischen Kristallgruppen vorlag.

Fig. 77 gibt das Zustandsdiagramm des Wassers für seine stabilen Formen nach Bridgman wieder. Die Koordinaten der Schmelzkurve des Eises I und III, sowie die der Gleichgewichtskurven I—II und I—III, die vom Verfasser 1900 und von Bridgman 1912 bestimmt wurden, unterscheiden sich in der Nähe des Tripelpunktes: Wasser, Eis I und Eis III um etwa 62 kg/cm². Um diesen Betrag zeigte das 1900 benutzte Manometer gegen das von Bridgman zu hohe Werte. Im Maßstabe der Fig. 77 sind diese Differenzen nicht darstellbar.

---

[1] *Ann. d. Phys.* **2**, 1 (1900).
[2] *Z. anorg. Chem.* **63**, 285 (1909).
[3] *Proc. Amer. Acad.* **47**, 441 (1912).
[4] *Z. phys. Chem.* **75**, 609 (1910) u. **84**, 257 (1913).

Digitized by Google

Mit Wasser ins Gleichgewicht können vier stabile Eisarten gelangen. Von den entsprechenden Schmelzkurven ist die des Eises I eine fallende, die der Eisarten III, V und VI sind steigende. Die Schmelzkurve des Eises VI ist von Bridgman bis 20670 kg und 76,35° verfolgt worden. Bei der Abkühlung von komprimiertem Wasser bildet sich nicht immer diejenige Eisart, deren Schmelzkurve bei dieser Temperaturänderung durchschnitten wird. So bildet sich aus Wasser bis 2700 kg nur das Eis I und erst über 2700 kg das Eis III, obwohl sich die Schmelzkurven von beiden Eisarten bei 2100 kg schneiden.[1]

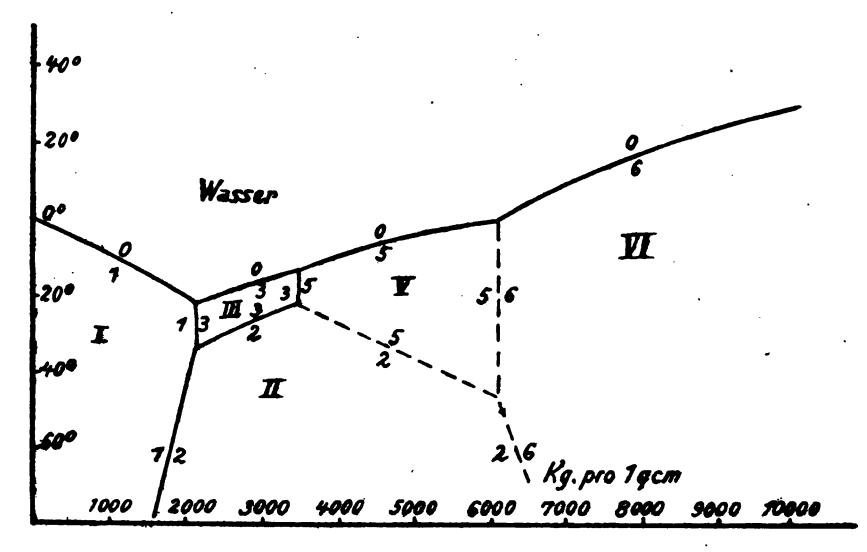


Fig. 77.

Beim Überschreiten der Schmelzkurve des Eises V entstehen bei 4000 kg noch häufig die Kristallisationszentren von Eis III und über 5000 kg die von Eis VI.[2] Dementsprechend lassen sich die Schmelzkurven einer Eisart noch ziemlich weit in dem Zustandsfelde einer anderen verfolgen.

---

[1] *Z. phys. Chem.* 75, 618 (1910).

[2] Es kommt, wenn auch selten vor, daß sich das Eis V aus dem Eise I unterhalb 3000 kg bildet und dann in eine Eisart der Gruppe III übergeht. [*Z. phys. Chem.* 84, 282 (1913).] In Gegenwart von NH_4Cl bildet sich das Eis V aus dem Eise I unterhalb 3000 kg viel häufiger. [*Z. anorg. u. allg. Chem.* 108, 37 (1919).]

Digitized by Google

Die Gleichgewichtskurve von Eis III und Eis I läßt sich weit in dem Zustandsfeld von Eis II verfolgen, weil sich aus III bei der Abkühlung keine Kerne von Eis II bilden. Auch bei höherem Druck tritt bei der Abkühlung von Eis III nicht die Bildung von Eis II im Eise III auf. Kühlt man also Wasser unter einem Druck von mehr als 2700 kg ab, so erhält man das Eis III und auch nach Überschreitung der Gleichgewichtskurve III—II tritt die Bildung von Eis II nicht ein. Auf diese Gleichgewichtskurve gelangt man erst nach Bildung von Eis II durch Kompression des Eises I unter —70°, Verwandlung desselben in Eis II und Erwärmen desselben. Hierbei bilden sich beim Überschreiten der Umwandlungskurve II—III Kerne von III, und dann erst kann man die betreffenden Gleichgewichtsdrucke bestimmen.

a) *Die Realisierungskurven.*

Die Gleichgewichtskurven I—II, I—III, III—V und V—VI verlaufen sehr steil zu tieferen Temperaturen. Mit sinkender Temperatur nimmt die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit stark ab, infolgedessen ist es schließlich nicht möglich, die Einstellung des Gleichgewichtsdruckes abzuwarten. Auf den Umwandlungskurven I—II und I—III macht sich in Gegenwart beider Formen diese Verkleinerung der Umwandlungsgeschwindigkeit schon bei —70° geltend, und bei —80° differieren die Enddrucke nach einer Volumenvergrößerung und -verkleinerung schon um 100 kg. Daher ist es nicht möglich, diese Kurven zu tieferen Temperaturen zu verfolgen.

Wenn nur eine der beiden Formen, die miteinander ins Gleichgewicht kommen können, vorhanden ist, so kann der Druck erheblich über den der Gleichgewichtskurve erhöht werden, bis schließlich die Bildung der dichteren Form eintritt, und der Druck über der dichteren Form kann erheblich verkleinert werden, bis die Bildung der weniger dichten Form stattfindet. Diese Drucke hängen von der Temperatur ab, mit abnehmender Temperatur vergrößert sich ihre Differenz sehr erheblich. Die beiden Kurven, welche das Zustandsfeld begrenzen, in dem jede der beiden Formen in Abwesenheit der anderen längere Zeit bestehen kann, die beiden Realisierungskurven, sind für Eis I und III in Fig. 78 wiedergegeben. Man sieht, daß unter —130° das Eis I bis etwa 3000 kg und das Eis III bei gewöhnlichem Druck beständig sind. Infolgedessen ist,

Digitized by Google

wie erwähnt, die Realisierung von Eis III bei gewöhnlichem Druck möglich, und bei noch tieferen Temperaturen dürften auch die Eisarten V und VI bei gewöhnlichem Druck realisierbar sein. In dem sich stark verbreiternden Gebiet der Realisierbarkeit beider Formen nimmt die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung in Gegenwart beider Phasen sehr schnell ab. Diese Verhältnisse wiederholen

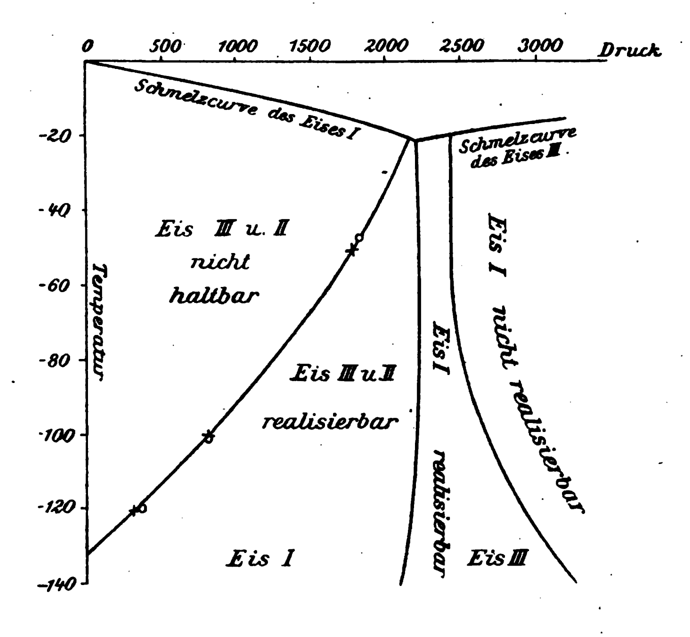


Fig. 78.

sich bei den steil verlaufenden Gleichgewichtskurven der anderen Eisarten, bei denen sie aber nicht eingehender untersucht sind. Eingehender untersucht sind sie beim Phenol und AgJ.

b) *Die Volumen und Schmelzwärmen der Eisarten.*

Die beiden folgenden Tabellen geben die spezifischen Volumen des Wassers und der mit ihnen im Gleichgewicht befindlichen Eisarten, sowie die Schmelz- und Umwandlungswärmen in den Tripelpunkten.

Digitized by Google

Volumen des Wassers und der Eisarten, die miteinander bei p und t^0 im Gleichgewicht sind.[1]

p kg/cm²	t^0	v des Wassers cm³/g	v des Eises cm³/g	Δv cm³/g	Kompressibilität Eis	Kompressibilität Wasser
			Eis I			
0	0	1.0000	1.0900	0.0900	$0.0_4 35$	$0.0_4 52$
500	− 4.1	0.9777	1.0775	0.0998	—	—
1 000	− 8.7	9588	1.0684	0.1096	$0.0_4 16$	$0.0_4 37$
1 500	− 14.0	9414	1.0615	0.1201	—	—
2 000	− 20.3	9253	1.0571	0.1318	$0.0_5 8$	$0.0_4 29$
			Eis III			
2 000	− 22.5	0.9250	0.8774	0.0476	$0.0_5 91$	$0.0_4 80$
2 500	− 20.1	9099	8726	373		26
3 000	− 18.3	9874	8688	286		24
3 500	− 17.0	8867	8636	231		21
			Eis V			
3 500	− 17.0	0.8870	0.8085	0.0785	—	—
4 000	− 13.6	8781	8048	733	$1.0_5 72$	$0.0_4 190$
5 000	− 7.0	8610	7976	634	53	164
6 000	− 1.6	8478	7929	549	47	140
6 500	+ 0.6	8418	7902	516	—	—
			Eis VI			
4 500	− 18.0	0.8689	0.7705	0.0985	—	—
5 000	− 12.5	8604	7636	968	$0.0_4 102$	$0.0_4 164$
6 000	− 3.2	8472	7544	928	$0.0_5 72$	140
7 000	5.0	8370	7488	882	55	126
8 000	12.6	8271	7455	816	48	120
9 000	19.5	8156	7401	755	43	110
10 000	26.0	8055	7358	697	37	104

Die Schmelzkurve des Eises VI.[2]

t^0	p kg/cm²	Δv cm³/g	dp/dt	r_p cal/g
− 15.0	4 790	0.0980	99.6	59.0
− 10.0	5 280	960	106.5	63.0
− 5.0	5 810	938	113.8	67.1
0.0	6 860	916	120.0	70.4
+ 5.0	7 000	884	125.8	72.5
10.0	7 640	844	132.7	74.4
15.0	8 310	798	140.0	75.5
20.0	9 000	751	148.5	76.6
30.0	10 590	663	167.3	78.8
40.0	12 390	590	188.7	81.7
50.0	14 430	523	215.4	85.3
60.0	16 690	477	242.9	90.5
64.30	17 840	—	—	—
67.5	18 500	—	—	—
72.15	19 670	—	—	—
76.35	20 670	—	—	—

[1] Bridgman, *Proc. Amer. Acad.* 47, 537 (1912).

[2] Bridgman, a. a. O. S. 521.

Digitized by Google

Die Koordinaten der Tripelpunkte und die Volumenänderungen Δv.[1]

Wasser = W Phasen	t^0	p kg/cm²	Δv cm³/g					
III, W, I	−22.0	2115	III–W	0.0466	W–I	0.1352	III–I	0.1818
II, III, I	−34.7	2170	II–III	0.0215	III–I	0.1963	II–I	0.2178
V, III, W	−17.0	3530	V–III	0.0547	III–W	0.0241	V–W	0.0788
V, II, III	−24.3	3510	V–II	0.0401	II–III	0.0145	V–III	0.0546
VI, V, W	+ 0.16	6380	VI–V	0 0389	V–W	0.0527	VI–W	0.0916

Schmelz- und Umwandlungswärmen in g/cal pro g in denselben Tripelpunkten.

Phasen						
III, W, I	III, W	50.9	W, I	−56.1	III, I	−5.2
II, III, I	II, III	12.3	III, I	− 2.2	II, I	10.1
V, III, W	V, III	0.9	III, W	61.4	V, W	62.3
V, II, III	V, II	−16.0	II, III	16.9	V, III	0.9
VI, V, W	VI, V	0.2	V, W	70.1	VI, W	70.3

c) *Der Punkt, bei dem R_p durch den Nullwert geht.*

Von besonderem Interesse sind die Punkte der Gleichgewichtskurven, in denen $R_p = 0$ wird, während Δv einen erheblichen Wert hat. Die Existenz dieser Punkte wurde vorausgesetzt auf Grund der Einsicht, daß kritische Punkte auf Kurven der Gleichgewichte, an denen mindestens eine anisotrope Phase teilnimmt, nicht auftreten können. Wenn die Erfahrung auch gelehrt hat, daß es viele Umwandlungskurven gibt, auf denen R_p sehr kleine Werte hat, so sind doch die Gleichgewichtskurven: Eis I—III und Benzol I—II bisher die einzigen, auf denen R_p wirklich durch den Nullwert geht. Aus den Bestimmungen des Verfassers ergaben sich für diese Gleichgewichtskurve folgende Koordinaten, aus denen sich mit dem Wert $\Delta v = 0.19$ cm³/g für die Umwandlungswärmen die Werte r_p cal/g berechnen.

t^0	p kg	$\frac{dp}{dT}$	r_p
−22	2200	−3.1	+3.6
−30	2225	−3.0	+2.9
−40	2255	0	0
−46	2255	+1.2	−1.2
−50	2250	+1.4	−1.4
−60	2236	+1.6	−1.7
−70	2220	—	—

[1] Bridgman, *Proc. Amer. Acad.* 47, 524 u. 526 (1912).

Digitized by Google

Bridgman fand dagegen folgende Werte:

t^0	p kg	$\frac{dp}{dT}$	Δv	r_p
−20	2103	−5.3	0.1777	+5.6
−30	2156	−3.2	1919	+3.5
−40	2178	−0.6	1992	+0.7
−50	2160	2.0	2023	−2.1
−60	2117	5.4	2049	−5.5

Während nach den Bestimmungen des Verfassers r_p bei -46^0 durch den Nullwert geht, findet das nach Bridgman bei -43^0 statt.

Daß die Umwandlungswärme bei etwa -45^0 auf der Umwandlungskurve I—III durch den Nullwert geht, ist auch daran zu erkennen, daß bei einer Umwandlung durch eine Volumenänderung von noch so großer Geschwindigkeit der Druck bei $-45^0 \pm 5^0$ unverändert bleibt, während er nach einer Volumenvergrößerung bei höheren oder tieferen Temperaturen zunimmt und nach einer Volumenverkleinerung abnimmt, weil er sich entsprechend der freiwerdenden Umwandlungswärme auf der Gleichgewichtskurve bewegt.

d) *Die Volumenfläche des Wassers und der Eisarten.*

Die Volumenfläche des Wassers und der Eisarten I und III im Gebiete der Gleichgewichtskurve I—III gibt Fig. 79 wieder.

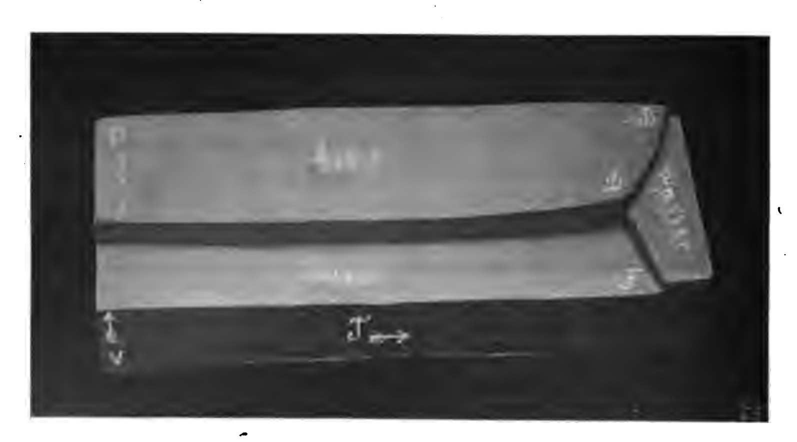


Fig. 79.

Im Tripelpunkt D ist das Volumen des Eises I größer als das des Wassers und dieses ist größer als das des Eises III.

Digitized by Google

Bridgman[1] hat die Volumenfläche des Wassers von den Schmelzkurven der Eisarten bis 40° und von 0—13000 kg bestimmt. Auf ihr finden sich im Vergleich zu den Volumenflächen normaler Flüssigkeiten eine Reihe von Abnormitäten, die zum Teil schon von Amagat[2] festgestellt wurden. Ihre Deutung wird für die Feststellung der verschiedenen Molekülarten des Wassers von Bedeutung werden.[3] Hier werden wir uns nur mit den Abnormitäten beschäftigen, die mit den verschiedenen Eisarten des Wassers in Beziehung stehen. Bei gewissen Drucken, die fast unabhängig von der Temperatur sind, nimmt die Kompressibilität des Wassers schneller ab als bei kleineren oder höheren Drucken. Der Grund hierfür ist, daß bei jenen Druckintervallen die Umwandlung einer Molekülart größeren Volumens besonders merklich ist (siehe S. 140 b). In Fig. 80 sind die $p\ T$-Linien eines Teiles dieser Abnormitäten in das Zustandsdiagramm des Wassers eingezeichnet.

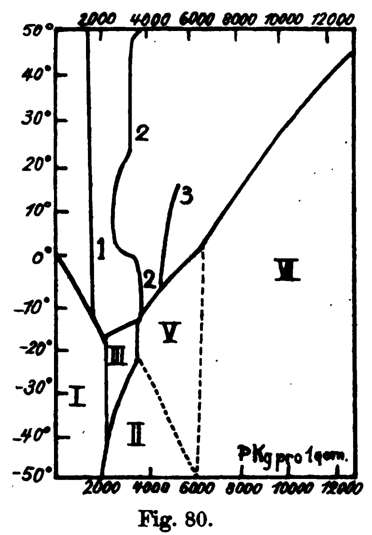


Fig. 80.

Die größte Volumenänderung bei allen Umwandlungen der stabilen Eisarten kommt der Umwandlung von Eis I in Eis III und II zu. Dieser größten Volumenänderung wird wahrscheinlich die Abnormität der Linie I entsprechen.

Auf der Linie 2 wird die Umwandlung der Moleküle II und III in V, auf der Linie 3 die der Moleküle von V in VI merklich. Nur in einem kleinen Druckintervall ist also das Wasser relativ reich an den Molekülen V, neben denen es II, III und VI enthält. Die Folge hiervon wird die sein, daß die Ausscheidung der Moleküle V aus Wasser bei ihrer Kristallbildung sehr behindert ist, was auch die Erfahrung bestätigt. Nach Überschreitung der Linie 3 wird das Wasser reich an der Molekülart VI, die sich dann kristallbildend betätigt.

An der schnelleren Abnahme der Kompressibilität des Wassers bei wachsendem Druck erkennt man also die Konzentrationszunahme

[1] *Proc. Americ. Acad.* 48, 310 (1912).

[2] *Ann. chim. phys.* 6, 29, 345 Tab. Nr. 68 (1893).

[3] *Z. phys. Chem.* 83, 293 (1913).

Digitized by Google

der Molekülart kleineren Volumens. Die Volumina der betreffenden Molekülarten folgen sich in der Reihenfolge der Volumina der Eisarten. Da die Drucke auf den Linien 1, 2 und 3 sich fast nicht ändern, so sind die Umwandlungswärmen der betreffenden Molekülarten gering, und dasselbe hat die Erfahrung für die Umwandlungswärmen der betreffenden Eisarten ergeben.

Die Lage und der Verlauf der $p\ T$-Linien abnormer Kompressibilität des Wassers steht also mit denen der Umwandlungskurven der Eisarten im Einklang. Man darf also daraus schließen, daß kristallbildend sich nur solche Molekülarten betätigen, welche im Wasser schon vorhanden sind.

e) *Die instabilen Formen der Gruppe der Eisarten I und III.*

Wenn die Annahme, daß es Kristallgruppen gibt, zutrifft, wenn also zwischen den Gliedern einer Gruppe eine enge Verwandtschaft besteht, die sich darin äußert, daß ihre Flächen des thermodynamischen Potentials sich nicht schneiden, so wäre zu erwarten, daß, wenn eine instabile Form III′ der Gruppe III auftritt, ihre Gleichgewichtskurven mit Wasser, dem Eis I, II und V alle ziemlich parallel zu den entsprechenden bekannten Gleichgewichtskurven der stabilen Form der Gruppe III verlaufen und sämtlich in das Zustandsfeld dieser Form fallen. Diese Erwartung konnte durch die Erfahrung[1] bestätigt und damit auch die Existenz einer total instabilen Form streng erwiesen werden. Die in Fig. 81 stark gezeichneten Linien beziehen sich auf die Gleichgewichte der stabilsten Phasen. Die feiner ausgezogenen Linien beziehen sich auf Gleichgewichte, an denen mindestens eine instabilere Form teilnimmt. Die Gleichgewichte der gestrichelten Linien sind nicht realisiert worden.

Komprimiert man das gewöhnliche Eis bei -80^0 auf 2500 kg, so erhält man das Eis II. Erwärmt man ein Gemenge von Eis I und Eis II, so ändert sich der Druck und die Temperatur auf der Linie I—II (Fig. 81).[2] Im Tripelpunkt 6 bleiben beide längere Zeit konstant, weil sich II in III′ umwandelt, und weiter ändern sich der Druck und die Temperatur auf der Linie I—III′, bis im Tripelpunkt 3 die

[1] Z. phys. Chem. 84, 257 (1913).

[2] Der 1911 vom Verfasser bestimmte Druck des Tripelpunktes: Wasser, Eis I und Eis III′ lag bei um 20 kg kleinerem Druck als dieser von Bridgman bestimmte Druck. Bridgman bezeichnete das Eis III′ als Eis III, weil er das Auftreten einer stabileren Form der Gruppe des Eises III nicht erkannt hatte.


Digitized by Google

Temperatur durch Schmelzen von I oder III′ konstant wird. Bei kleinerem Volumen schmilzt I und der Druck steigt nach dem Abschmelzen von I auf der Schmelzkurve 0III′; bei größerem Volumen schmilzt III′ und der Druck fällt auf der Schmelzkurve 0I.

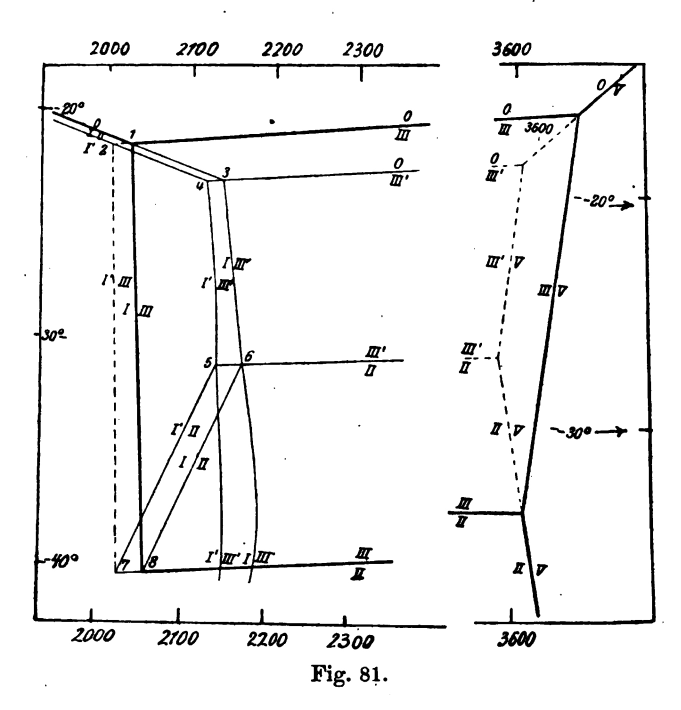


Fig. 81.

Komprimiert man aber das gewöhnliche Eis zwischen — 22° und — 30°, so gelangt der Druck nicht auf die Gleichgewichtskurve I—III′, sondern auf eine andere Gleichgewichtskurve I′—III.′ Beide Gleichgewichtskurven sind betreffs ihrer Koordinaten, wenn auch wenig, so doch deutlich verschieden, außerdem unterscheiden sich ihre beiden Gleichgewichte durch verschiedene Geschwindigkeiten ihrer Einstellung. Hieraus ist zu schließen, daß sich aus dem Eise I bei der Kompression nicht das Eis III, sondern ein ihm nahe verwandtes Eis III′ gebildet hat. Bei der Rückverwandlung von III′ bildet sich nun aber nicht das Eis I, sondern eine ihm nahe verwandte Form, das Eis I′, was aus später anzuführenden Tatsachen folgt.

Kühlt man Wasser, das auf 2800—3200 kg komprimiert ist, langsam ab, so tritt unter Druckabfall die Kristallisation ein. Erwärmt man das entstandene dichtere Eis, so erhält man bei ver-

Digitized by Google

schiedenen Versuchen bei gleichem Druck und sonst gleichen Bedingungen verschiedene um 2.5° differierende Schmelzpunkte. Die höheren bei verschiedenen Drucken bestimmten Schmelzpunkte ordnen sich auf der Linie 0 III, die tieferen auf der Linie 0 III′. Die Schmelzkurve der instabilen Form III′, die Linie 0 III′, schneidet die beiden Gleichgewichtskurven I—III′ und I′—III′ in den Punkten 3 und 4. In den Punkt 3 als Tripelpunkt muß noch die Schmelzkurve des gewöhnlichen Eises I eintreffen, was auch der Fall ist, und in den Punkt 4 muß die Schmelzkurve eines instabilen, dem gewöhnlichen Eise nahe verwandten Eises I′ eintreffen. Von der Schmelzkurve dieser Eisart, die sich aus dem Wasser selten, aber regelmäßig aus dem Eise III′ bei seiner Volumenvergrößerung bildet, konnte gezeigt werden, daß sie etwa 0.5° unterhalb der Schmelzkurve des gewöhnlichen Eises I verläuft. Da diese Schmelzkurve in den Punkt 4 trifft, so ist damit erwiesen, daß die Eisform I′ sich bei Volumenvergrößerung des Eises III′ bildet. Die Tatsache, daß der Druck bei Kompression von Eis I und darauffolgender Dilatation sich immer auf die Gleichgewichtskurve I′—III′ einstellt, ist darauf zurückzuführen, daß aus III′ sich immer I′ bildet, wodurch III′ von I′ umhüllt wird; daher kann die Gegenwart von I sich nicht geltend machen.

Erzeugt man das Eis III aus Wasser und erniedrigt dann den Druck des Eises III, so steigt derselbe bei — 25° auf 2060—2040, also auf den Gleichgewichtsdruck I′—III oder I—III zurück. Legt man durch diesen Punkt und den Punkt 2 eine Linie, so schneidet diese die Linie I′—II in Punkt 7, durch den als dritte Gleichgewichtslinie die Gleichgewichtslinie III—II gehen muß. Die Herstellung dieses Systems gelingt in der Regel bei der Abkühlung einer gesättigten Lösung von KCl unter Drucken von 2400—3000 kg. Hierbei bildet sich nach W. Denecke[1] zuerst das Eis II und wandelt sich bei Temperatursteigerung in das Eis III um. Die Punkte der von Denecke bestimmten Gleichgewichtskurve II—III stimmen mit der vom Verfasser vorausgesagten Linie II—III (Fig. 81) überein. Das Diagramm entspricht betreffs der Lage der Gleichgewichtskurven stabiler und instabiler Gleichgewichte den Forderungen der Thermodynamik. Die Gleichgewichtslinie des stabilen Systems I—III liegt zwischen den Gleichgewichtslinien mit je einer instabilen Form, nämlich zwischen den Linien I′—III und I—III′ und die

[1] *Z. anorg. u. allg. Chem.* **108**, 1 (1919).

Digitized by Google

Gleichgewichtslinie der beiden instabilen Formen I′—III′ fällt ebenfalls zwischen diese beiden Linien.

Den Abschluß der Zustandsfelder der Formen III und III′ zu höheren Drucken hin deutet der rechte Teil der Fig. 81 an.

Wie aus der Lage der Flächen des thermodynamischen Potentials abgeleitet werden kann, sind nicht alle Schnittpunkte zweier Gleichgewichtslinien Tripelpunkte. Die in dem uns interessierenden Zustandsfelde auftretenden Tripelpunkte sind mit arabischen Ziffern numeriert.

Das Zustandsfeld der Form III′ ist das erste einer instabilen Kristallart, welches vollständig umgrenzt worden ist, wodurch die totale Instabilität dieser Form erwiesen ist. Man könnte dagegen bemerken, daß die Gleichgewichtslinie III′—V nicht durch Beobachtungen festgelegt ist. Darauf wäre aber zu erwidern, daß, wenn man die Existenz der Gleichgewichtslinien I—III′, 0—III′ und II—III′, die alle festgelegt sind, und die Existenz des Eises V zugibt, die Linie III′—V existieren muß und sehr angenähert in der angedeuteten Weise verlaufen wird.

Außer der instabilen Form I′ wurde in einzelnen seltenen Fällen eine noch instabilere Form I″, welche zwischen 1400 und 1100 kg um 4.2° tiefer als das gewöhnliche Eis schmilzt, beobachtet, und einmal eine dritte noch instabilere Form I‴, die in jenem Druckintervall bei um 5.2° tieferen Temperaturen als das gewöhnliche Eis schmilzt. Alle diese Formen, von denen es vielleicht sieben gibt, gehören zu einer Gruppe; sie schmelzen alle unter Volumenverkleinerung und ihre Schmelzkurven verlaufen der des Eises I fast parallel. Dasselbe wird auch für ihre Gleichgewichtskurven mit den Eisarten II und III gelten. Diese werden den Gleichgewichtskurven I—II und I—III ziemlich parallel verlaufen.

Es ist also erwiesen worden, daß außer den sechs stabilen Eisarten in der Gruppe des Eises I noch 4, vielleicht auch 7 Formen, existieren, und daß zur Gruppe des Eises III 2 Formen gehören. Aller Wahrscheinlichkeit nach werden auch zu den übrigen 4 Gruppen noch instabile Formen gehören, welche die weitere Forschung feststellen wird. Jedenfalls hat sich der Begriff der Kristallgruppe nützlich erwiesen.

2. Das Zustandsdiagramm des Phenols.

Das Phenol tritt in zwei Formen auf, deren Volumendifferenz bei 40.0° und 1980 kg 0.0315 cm^3/g beträgt. Fig. 82 gibt das Zu-

Digitized by Google

standsdiagramm für zwei Präparate C und A an. Das Präparat A enthielt mehr Beimengungen als das Präparat C, und der Einfluß

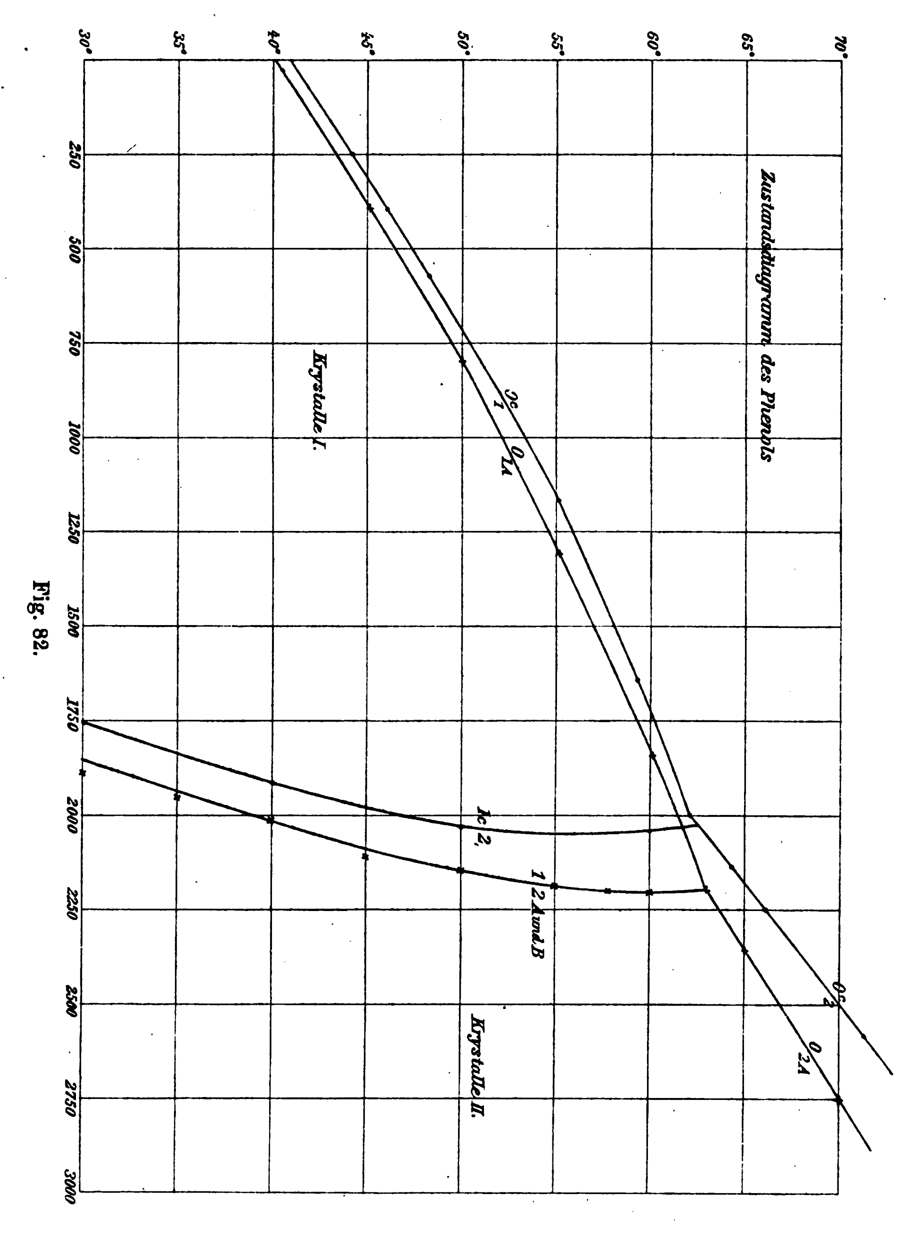


Fig. 82.

der Beimengungen auf die drei Gleichgewichtskurven ist aus dem Diagramm zu ersehen. Aus der Wirkung der Beimengungen auf

Digitized by Google

die Lage der Umwandlungskurve kann auf die Löslichkeit der Beimengungen in den beiden Kristallarten geschlossen werden.

Bezeichnen c_0, c_1 und c_2 die Konzentrationen des fremden Stoffes in der Flüssigkeit und den beiden Kristallarten I und II, ferner A_p die osmotische Arbeit beim isothermen Transport der Gewichtseinheit des Lösungsmittels in die Lösung von der Konzentration 1, und die r-Werte die betreffenden Umwandlungswärmen, so sind die Wirkungen des fremden Stoffes auf die Temperaturen der drei Gleichgewichtskurven:

$$\Delta_{01} t_p = (c_0 - c_1) A_p \frac{T_p}{r_{01}}; \qquad \Delta_{02} t_p = (c_0 - c_2) A_p \frac{T_p}{r_{02}} \qquad \text{und}$$

$$\Delta_{12} t_p = (c_1 - c_2) A_p \frac{T_p}{r_{12}}.$$

Ist der fremde Stoff nur in der Flüssigkeit löslich, so sind $c_1 = c_2 = 0$ und es folgt:

$$\Delta_{01} t_p = c_0 A_p \frac{T_p}{r_{01}}; \qquad \Delta_{02} t_p = c_0 A_p \frac{T_p}{r_{02}} \qquad \text{und} \qquad \Delta_{12} t_p = 0.$$

In diesem Falle wird also die Lage der Gleichgewichtskurve I—II nicht verändert. Wenn $c_1 > c_2$ ist, so wird diese Gleichgewichtskurve zu höheren Drucken verschoben, wenn $c_1 < c_2$ ist, zu kleineren Drucken. Die im Phenolpräparat A vorhandenen Beimengungen sind also in der Kristallart I, der das größere Volumen zukommt, bedeutend löslicher als in der Kristallart II.

Jede der beiden Phenolformen läßt sich im Zustandsfelde der anderen realisieren.

Steigert man bei einer Temperatur zwischen 0 und 40° den Druck auf den gewöhnlichen Kristallen des Phenols, so kann man denselben gewöhnlich bis 2500 kg steigern, ohne daß die Bildung der dichteren Kristallart II eintritt; ist ungefähr dieser Druck erreicht, so tritt ein schnelles Fallen des Druckes zur Umwandlungskurve (1 2) hin ein, bei 35° wurde eine Geschwindigkeit von 400 kg pro Minute des Druckabfalles beobachtet, was der Bildung von ungefähr 20 g dichteren Phenols in der Minute entspricht. So wie das Phenol I im nicht stabilen Zustande in einem Teil des Zustandsfeldes der Kristallart II vorübergehend realisiert werden kann, ebenso ist es umgekehrt möglich, das Phenol II in Abwesenheit der weniger dichten Kristallart im Zustandsgebiete dieser zu realisieren, doch sind solche Versuche bedeutend gefährlicher als jene. Nachdem bei 60° 40 g der Phenolkristalle II eine Stunde lang dem Druck 3000 kg ausgesetzt gewesen waren, wurde die Badtempe-

Digitized by Google

ratur auf 40⁰ und der Druck langsam auf 1200 kg erniedrigt. Bei diesem Druck trat plötzlich die spontane Bildung der weniger dichten Kristallart ein und der Manometerzeiger sprang momentan auf einen ganz bedeutend höheren Druck, um nach einigen Schwingungen

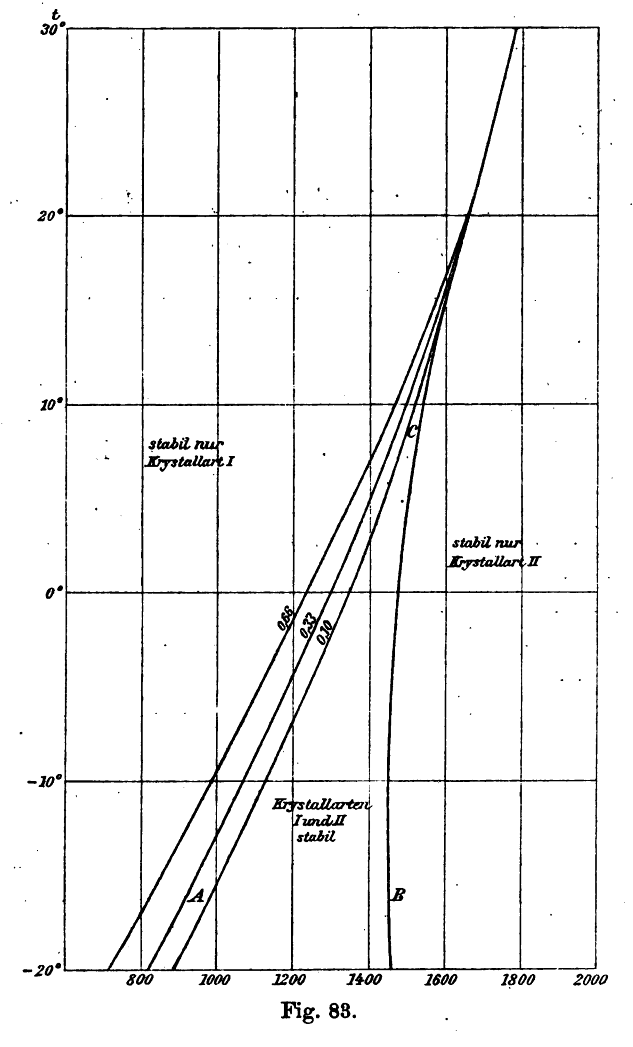


Fig. 83.

auf 1900 kg zu weisen. Es ist hier durch Umwandlung einer polymorphen Kristallart in eine andere weniger dichte eine Drucksteigerung um 700 kg in Bruchteilen einer Sekunde vor sich gegangen, also mit einer Geschwindigkeit, mit der wir gewohnt sind, nur die Reaktionen von Explosivstoffen vor sich gehen zu sehen.

Digitized by Google

Die Schnelligkeit dieser Umwandlung wird durch die geringe Umwandlungswärme ermöglicht. Ähnliche, wenn auch kleinere und etwas langsamer verlaufende Druckänderungen wurden auch bei der Umwandlung des gewöhnlichen Eises in das Eis II und bei der umgekehrten Umwandlung beobachtet.

Zwischen 60° und 30° ist das Gleichgewicht der beiden Phenolarten reversibel, unter 30° stellt sich jedoch der Gleichgewichtsdruck nicht mehr her. Steigert man den Druck in einem Gemenge über den der Kurve *B*, Fig. 83, so sinkt er schließlich auf die Kurve *B*, verkleinert man ihn, so steigt er schließlich auf eine der Kurven *A* an. Auf welche derselben er gelangt, hängt von der relativen Menge der Kristallart I ab. Wenn diese 0.66 der gesamten Menge beträgt, so steigt er nur auf die am meisten linksliegende *A*-Kurve, und mit abnehmender Menge von I wächst dieser Enddruck, wie es die beiden anderen *A*-Kurven andeuten. Im Zustandsfelde zwischen den Kurven *A* und *B* sind beide Kristallarten längere Zeit nebeneinander beständig, weil die Umwandlungsgeschwindigkeit in diesem Gebiete sehr klein ist, obwohl sie etwa 50° höher ganz außerordentliche Werte annehmen kann.[1]

3. Das Zustandsdiagramm des AgJ.[2]

In Fig. 84 sind die vollausgezogenen Kurven die Gleichgewichtskurven der drei Formen I, II und III, Fig. 85 gibt eine Vorstellung von der Volumenfläche.

Die Kreuze oberhalb der Gleichgewichtskurven I—II und III—II geben die Temperaturen an, bei denen bei der Erwärmung die Umwandlung von AgJ I in II und von AgJ III in II eintritt; die Kreise beziehen sich auf den Eintritt der umgekehrten Umwandlung. Die Linie *e f* gibt die Zustandspunkte an, bei denen bei der Kompression von I die Umwandlung in III beginnt und die Linie *h g* bezieht sich auf den Eintritt der umgekehrten Umwandlung bei Erniedrigung des Druckes auf der Form III.

---

[1] Über die Realisierungskurven der Phenolformen I und II, sowie über die Herstellung der Form II bei gewöhnlichem Druck, s. *Z. f. phys. Chem.* 75, 75 (1910).

Die Schmelzkurve des Phenols II ist von Bridgman bis zu 209.2° und 12000 kg/cm² verfolgt worden. [*Proceed. Americ. Acad.* 51, 112 (1915).]

[2] *Z. phys. Chem.* 75, 733 (1911).


Digitized by Google

Fig. 84.

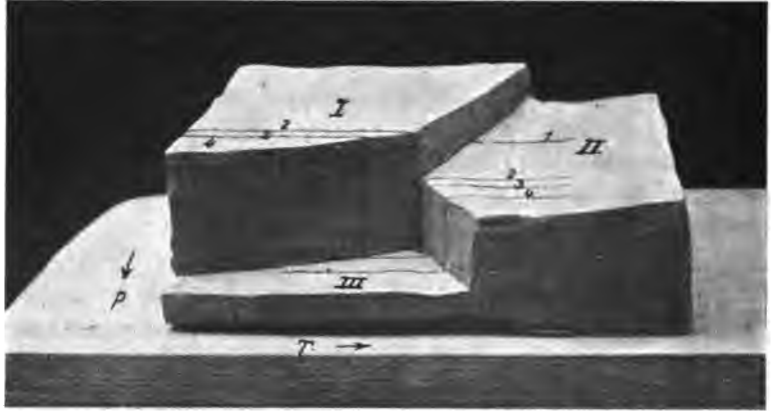


Fig. 85.

Digitized by Google

Steigert man die Temperatur eines Gemenges der beiden Formen I und III, so bewegt sich der Druck auf der Linie 3 und bei der Abkühlung auf der Linie 2. Zwischen diesen beiden Kurven verläuft die Gleichgewichtskurve, der sich der Druck nach einer Volumenvergrößerung oder -verkleinerung um soviel nähern kann, als die Spitzen der Pfeile angeben. Bei 20° ist also die Geschwindigkeit der Umwandlung bei Drucken, die sich um etwa 150 kg von dem des Gleichgewichtes unterscheiden, schon so gering, daß die Einstellung des Gleichgewichtes nicht abgewartet werden kann.

Das Jodsilber verhält sich bei seiner Umwandlung aus der Form I in die Form III und aus dieser in jene nicht wie ein normales Einstoffsystem, wie z. B. das aus Eis I und Eis III aufgebaute System. Auch kann man nicht behaupten, daß die Abnormität beim Jodsilber darin zu suchen ist, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung hier erheblich mit der Temperatur abnimmt, wie bei den sonst analogen Umwandlungen des Phenols und des Eises, wo die Umwandlungen bei höheren Temperaturen entsprechend der Geschwindigkeit der Volumänderungen bei konstantem Druck verlaufen, und erst bei tieferen Temperaturen in der Weise abnorm werden, daß nach jeder Druckänderung eine entgegengesetzte Druckänderung, verursacht durch eine partielle Umwandlung, eintritt. Beim Jodsilber gibt es in dem ganzen Temperaturgebiet von 90—20° einen bestimmten Druck, bei dem die Umwandlung von I in III mit einer Geschwindigkeit verläuft, die nur von der Geschwindigkeit der Volumenänderung abhängt. Dieser Druck ist 3200 kg, und bei der Umwandlung von III in I wird die maximale Geschwindigkeit, welche mit sinkender Temperatur nicht erheblich abnimmt, bei 2700 kg, und zwar unabhängig von der Temperatur erreicht. Auch bei —80° verläuft die Umwandlung von III in I, wenn auch bei kleinerem Druck, 1800 kg, mit erheblicher Geschwindigkeit. Das Eigentümliche beim Jodsilber liegt in dem Umstande, daß es neben dem Drucke maximaler Geschwindigkeit noch ein Druckintervall gibt, in dem sich die Umwandlung mit viel kleinerer Geschwindigkeit vollzieht; in diesem Gebiete kleinerer Geschwindigkeit muß der Druck geändert werden, damit die Umwandlung beschleunigt wird. Zu Ende der Umwandlung von I in III muß der Druck über 3200 kg gesteigert werden, um die Umwandlung zu Ende zu führen, und bei der Umwandlung von III in I muß der Druck stark erniedrigt werden, um alles in die Form I umzuwandeln.

Das geschmolzene AgJ ist bekanntlich deutlich kristallinisch,

Digitized by Google

der frisch gefällte, käseartige Niederschlag wird nicht selten als amorph bezeichnet. Bezüglich ihrer Umwandlungen in die Formen II und III unterscheiden sich beide aber nicht; die Zustandspunkte der betreffenden Gleichgewichtskurven sind dieselben. Dementsprechend sind das sogenannte amorphe und kristallinische AgJ identisch.

Die Bestimmungen von Bridgman[1] stimmen mit denen des Verfassers im wesentlichen überein. Die Umwandlungskurve I—III wurde von ihm bis 6000 kg verfolgt.

4. Das Zustandsdiagramm des Schwefels.[2]

Fig. 86 gibt den Verlauf der drei Kurven stabiler Gleichgewichte des monoklinen mit rhombischem, und des flüssigen mit rhombischem oder monoklinem Schwefel wieder. Die drei Gleichgewichtskurven schneiden sich im Tripelpunkte bei 152° und 1400 kg.

Die stehenden Kreuze der beiden Schmelzkurven beziehen sich auf Bestimmungen, die möglichst schnell nach der Methode der Druckänderungen bei konstanter Temperatur ausgeführt wurden, die liegenden auf Bestimmungen, bei denen längere Zeit der Stoff in dem betreffenden Zustandspunkte erhalten wurde, damit sich das innere Gleichgewicht im flüssigen Schwefel herstellt. Besonders bei höheren Temperaturen sinkt mit der Zeit die Gleichgewichtstemperatur, und der Gleichgewichtsdruck wächst, weil sich im flüssigen Schwefel die Menge des in CS_2 unlöslichen vermehrt.

Der Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels bei $p = 1$ kg extrapoliert sich zu 115.0°, während er bei schnellem Erwärmen bei 119.2° gefunden wurde; durch längeres Erhitzen kann er auf 114.0° sinken.[3]

Der monokline S läßt sich leicht unterkühlen und nur langsam vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur seine Umwandlung in den rhombischen. Der rhombische läßt sich, was selten vorkommt, überhitzen, und schmilzt dann bei schnellem Erhitzen bei 112.8°. Dieser Schmelzpunkt liegt auf der Verlängerung der Schmelzkurve des rhombischen S.

Der Umwandlungspunkt des rhombischen in monoklinen Schwefel bei $p = 1$ kg liegt nach Extrapolation der Bestimmungen bei höheren Drucken bei 95.4°, während er von Kruyt und Smit zu 95.3° gefunden wurde.

[1] Bridgman, *Proceed. Americ. Acad.* **51.** 97 (1915).

[2] *Kristallisieren und Schmelzen*, S. 269—275.

[3] R. H. Kruyt, *Z. phys. Chem.* **64**, 550 (1908).

Digitized by Google

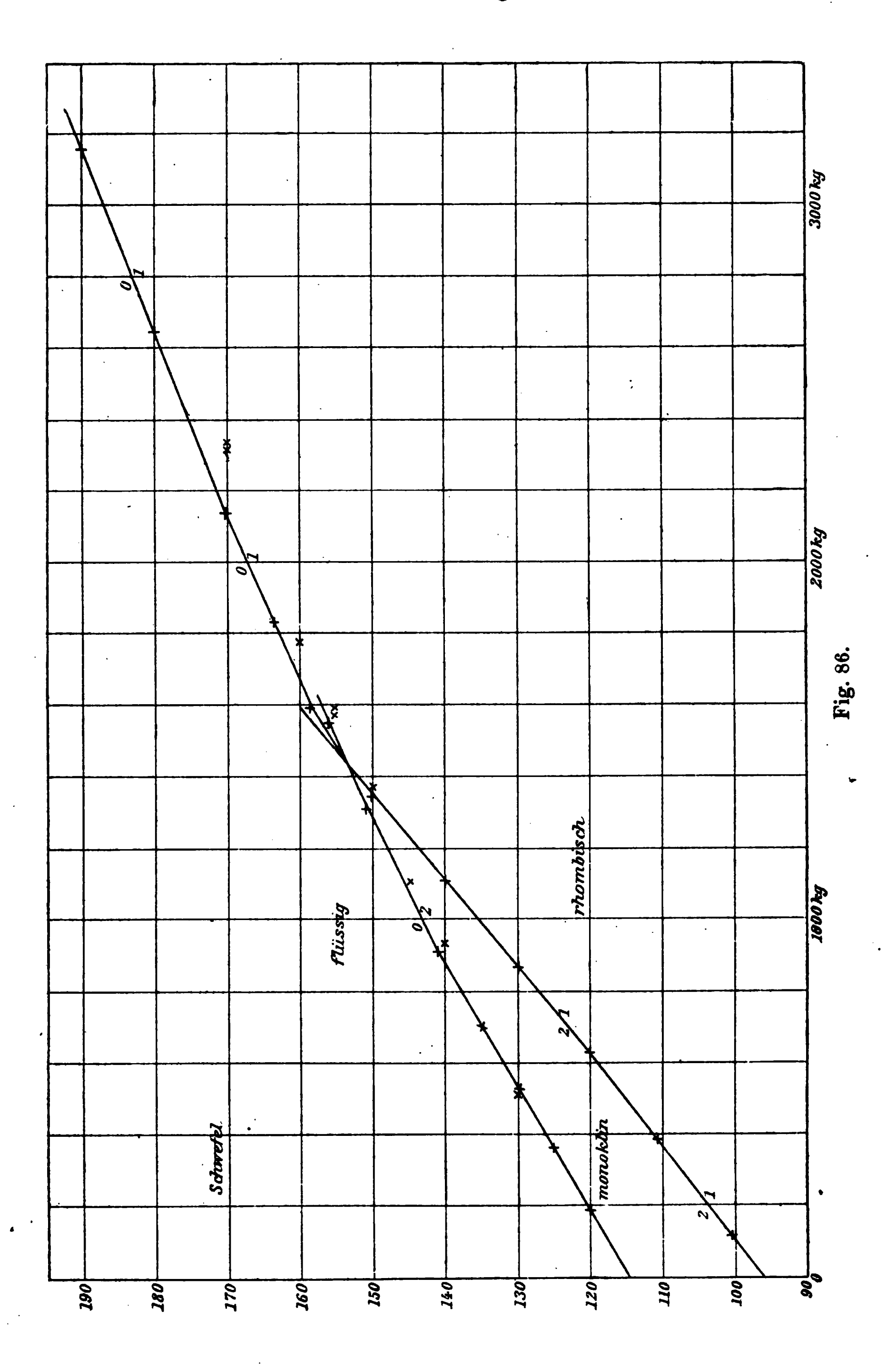

Schwefel
flüssig
rhombisch
monoklin
3000 kg
2000 kg
1000 kg
0
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90

Fig. 86.

Über die Volumenänderungen und Umwandlungswärmen beim Schmelzen und bei der Umwandlung ist auf die früheren Angaben zu verweisen.[1]

Der Schwefel kristallisiert außer als monokliner und rhombischer noch als perlmutterartiger, dessen Schmelzpunkt bei 106.8° liegt, wenn er frei von unlöslichem Schwefel ist, und der bei 103.4° liegt, wenn er 3.1% unlöslichen Schwefel enthält. Außerdem wurden noch von Brauns[2] mehrere sehr unbeständige Formen beobachtet. Über die Zugehörigkeit dieser Formen zu den Gruppen der beiden stabilen Schwefelformen ist nichts bekannt geworden.

Beim Schwefel tritt eine besondere Anomalie auf, indem sich im flüssigen Schwefel langsam eine neue Molekülart bildet, der in CS_2 unlösliche S. Dadurch verhält sich der S nicht wie ein Einstoffsystem, sondern wie die Mischung zweier Stoffe.

5. Das Zustandsdiagramm des Phosphors.

Der Phosphor tritt in drei Gruppen von Formen auf: als gelber Phosphor I, als graphitartiger II und als roter bis violetter. Die Umwandlungsgeschwindigkeit der Formen I (regulär) und II (wahrscheinlich hexagonal) und die vom flüssigen in I werden wie gewöhnlich durch den Wärmefluß bestimmt. Dagegen ist die Umwandlungsgeschwindigkeit von flüssigem in die Arten des roten sehr viel geringer und dasselbe trifft auch für die Geschwindigkeit der umgekehrten Umwandlung zu.

Der graphitartige P bildet sich aus der gelben Form I bei 12000 kg und geht bei 200° bis zu Drucken von 4000 kg und auch bei kleineren in den gelben nicht wieder über. Roter und violetter P verwandeln sich dagegen nicht in den graphitartigen, auch nicht bei Erhitzen mit Jod als Katalysator. Bei höherem Erhitzen geht der graphitartige in gelben und dann in roten über.

Aus dem flüssigen P kann man verschieden gefärbte Präparate durch Erhitzen herstellen. Hellroter wird erhalten durch Erhitzen in einer Stickstoffatmosphäre und violetter nach Zusatz von Na.

Für die Schmelzkurve des gelben und die Umwandlungskurve von gelbem P I in II hat Bridgman[3] folgende Werte angegeben.

[1] *Kristallisieren und Schmelzen* S. 269—275.

[2] *N. Jahrb. Mineral.*, Beilage-Bd. 13, 39 (1900).

[3] *Physic. Rev.* 3, 186 (1914).


Digitized by Google

Schmelzkurve.

kg/cm²	t^0	$\Delta v \cdot 10^5$ cm³/g	R_p kg · m/g
1	44.2	1927	2.09
1000	72.2	1792	2.27
2000	99.3	1667	2.41
3000	124.4	1549	2.52
4000	148.2	1436	2.68
5000	170.5	1326	2.72
6000	191.9	1218	2.78
Umwandlungskurve I—II.			
1	—76.9	—	—
6000	— 2.4	858	18.61
7000	9.6	825	19.45
8000	21.4	799	20.24
9000	32.7	772	21.04
10000	43.7	746	21.82
11000	54.4	720	22.58
12000	64.4	694	23.29

Die Schmelzkurve des gelben P konnte nur bis 6000 kg verfolgt werden, weil sich schon bei 175⁰ die ersten Anfänge der Bildung von rotem P geltend machen, wodurch die Einstellungen des Gleichgewichtsdruckes unscharf werden.

Dampfdruckkurven in cm Quecksilber.

Temperatur °C	Bridgman		Hittorf		Troost u. Hautefeuille	
	graphitartiger P	dichter roter P	gewöhnlicher roter P	krist. roter P	gelber P	gewöhnlicher roter P
357.1°	2.3	5.2	—	—	—	—
358	—	—	3.15	—	—	—
360	—	—	—	—	243.0	9.1
409	—	—	37.1	—	—	—
440	—	—	—	—	570.0	133.0
443.7°	—	73.2	—	—	—	—
445.2°	58.5	—	—	—	—	—
447	—	—	164.0	93.0	—	—
487	—	—	—	—	—	517.0
494	—	—	—	—	1370.0	—
503	—	—	—	—	1660.0	—
510	—	—	—	—	—	820.0
511	—	—	—	—	1990.0	—
530	—	—	614.0	413.0	—	—
550	—	—	—	—	—	2360.0
577	—	—	—	—	—	4260.0

Digitized by Google

Die Dampfdrucke der verschiedenen P-Arten gibt die vorstehende Tabelle, eine Zusammenstellung Bridgmans.[1] Bei derselben Temperatur ist der des graphitartigen am kleinsten, dann folgt der dichte rote von Bridgman, ihm die beiden roten von Hittorf untersuchten, diesen der rote von Troost und Hautefeuille untersuchte, der vielleicht noch ein wenig gelben enthält, und schließlich der gelbe. Die Reihenfolge der Dampfdrucke ist auch die der Stabilitäten. Der gelbe P, die am längsten bekannte P-Art, ist also die instabilste, sie erscheint nur daher so beständig, weil zwischen 0° und 100° die Zahl der Bildungszentren von rotem und graphitartigem im gelben sehr klein und vor allem die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit so außerordentlich gering ist.

Während die maximale lineare Kristallisationsgeschwindigkeit des gelben P I den größten Wert hat, der für die Kristallisationsgeschwindigkeit beobachtet ist, ist die Kristallisationsgeschwindigkeit des roten im flüssigen gelben eine sehr geringe. Aus diesem Grunde stößt die Bestimmung des Schmelzpunktes des roten auf Schwierigkeiten. A. Stock und Stamm[2] haben das Schmelzen des roten zu gelbem P zwischen 579° und 601° und die Kristallisation zwischen 540 und 520° beobachtet.

Der graphitartige (schwarze) von Bridgman entdeckte Phosphor hat eine Dichte von 2.69, während dem roten 2.34 und dem gelben 1.9 zukommt. Der graphitartige leitet die Elektrizität, während der rote und gelbe Isolatoren sind. Der spezifische Widerstand des graphitartigen beträgt bei 0° 0.711 Ohm und nimmt mit wachsender Temperatur ab.

6. Die Formen des Kieselsäureanhydrids.

Bei gewöhnlicher Temperatur sind drei Formen nebeneinander beständig: der α-Quarz, der α-Tridymit und der α-Cristobalit, außerdem noch das Glas SiO_2. Auch bei hohen Temperaturen ist die Umwandlungsfähigkeit dieser drei eine auffallend träge, und die Umwandlung häufig nur durch Gegenwart eines Lösungsmittels wie Na_2WO_4 zu erzwingen. Ungeachtet der Langsamkeit der Umwandlung der drei Formen ineinander, wandelt sich jede der drei α-Formen in je eine β-Form um, und zwar mit einer Geschwindigkeit, die nur durch den Wärmefluß reguliert wird, da auf den Abkühlungskurven der be-

[1] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **36**, 1349 (1914).

[2] *Berl. Ber.* **46**, 3497 (1913).

Digitized by Google

treffenden β-Formen Haltepunkte auftreten. Diese Umwandlungspunkte liegen für α- in β-Quarz bei 575°, für α- in β-Cristobalit bei 275—220° und für α- in β-Tridymit bei 117°. Jeder der drei α-Formen kommt also die Umwandlungsfähigkeit in eine β-Form zu,

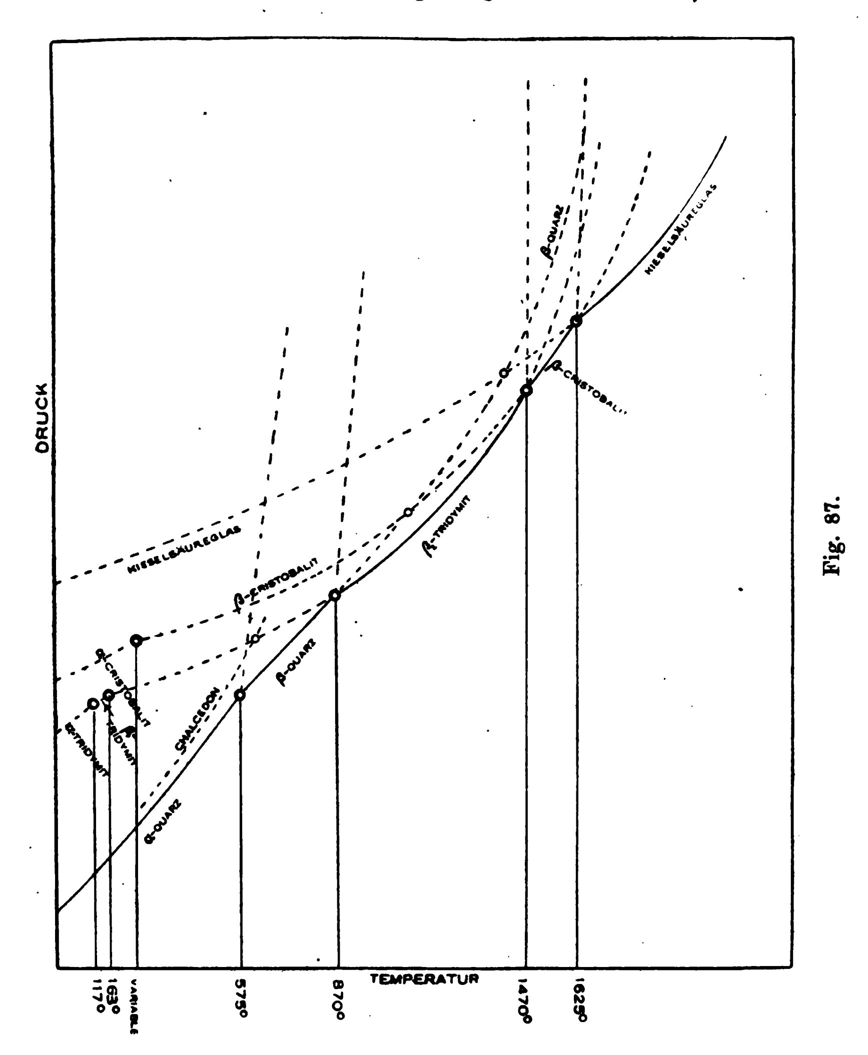


Fig. 87.

und zwar bei relativ tiefen Temperaturen, während die Umwandlungen der β-Formen ineinander, die sich bei viel höheren Temperaturen vollziehen, ungemein langsam verlaufen. Diese Langsamkeit der Umwandlung tritt bei dem Übergange der drei β-Formen in das isotrope SiO_2 wieder auf, während sonst der Schmelzprozeß nur

Digitized by Google

durch den Wärmefluß reguliert wird. Auch die Viskosität der Schmelze ist eine ganz ungewöhnliche; beim Schmelzpunkt des Cristobalits, 1625°, ist die Schmelze eine außerordentlich zähe Masse.

Die Umwandlungsfähigkeit ist bei den Formen des SiO_2 zwar vorhanden und sogar bei relativ tiefen Temperaturen, aber sie kann sich nur in einer bestimmten Richtung mit der gewöhnlichen Geschwindigkeit äußern, während sie nach anderen Richtungen hin behindert ist. Es liegt hier die Annahme nahe, daß die Moleküle in je einer α- und β-Form dieselben sind, daß sie sich aber in den Formen des Quarzes, Tridymits und Cristobalits voneinander unterscheiden, und daß diese Moleküle auch von denen des isotropen SiO_2 unterschieden sind. Worin dieser Unterschied besteht, läßt sich wohl kaum sagen, da der Möglichkeiten viele vorliegen.

Die Stabilitätsbeziehungen der Formen des SiO_2 zueinander gibt das Diagramm der Dampfdruckkurven Fig. 87 nach C. N. Fenner[1] wieder. Allerdings ist der Dampfdruck der betreffenden Formen unmeßbar klein, aber aus den Umwandlungsvorgängen kann auf die Lage dieser Kurven und insbesondere auf die ihrer Schnittpunkte, die Umwandlungspunkte geschlossen werden. Bei derselben Temperatur nimmt mit abnehmendem Dampfdruck die Stabilität der Form zu. Dadurch kann man sich für jede Temperatur sofort über die Stabilitätsbeziehungen der einzelnen Formen zueinander unterrichten. Außer den Dampfdruckkurven ist die Richtung der Umwandlungskurven durch gestrichelte Gerade, die fast senkrecht zur T-Achse verlaufen, angedeutet.

Durch Erhitzen von Quarz mit Na_2Wo_4 kann man β-Tridymit oder β-Cristobalit erhalten, je nachdem man die Temperatur im Stabilitätsintervall des β-Tridymits oder des β-Cristobalits wählt und auch Tridymit kann in Quarz und Cristobalit und dieser in Quarz oder Tridymit umgewandelt werden. Bei Anwendung des flüssigen Na_2WO_4 handelt es sich aber in erster Linie nicht um eine Bildung von Umwandlungszentren der neu entstehenden Form in der ursprünglichen, sondern um eine Auflösung und darauffolgende Kernbildung der neuen Form aus der Lösung. Da ohne das Lösungsmittel die Umwandlung im allgemeinen nicht abgewartet werden kann, so ist entweder die Zahl der Umwandlungszentren in der ursprünglichen Form oder die Umwandlungsgeschwindigkeit eine sehr geringe. Welcher von beiden Faktoren den Vorgang besonders verlangsamt, ist noch festzustellen.

[1] *Z. anorg. Chem.* 85, 133 (1914).

Digitized by Google

Durch die Mannigfaltigkeit der hier möglichen Umwandlungen ist die Gelegenheit zur Prüfung der sogenannten Stufenregel (siehe S. 234) ermöglicht. Bei einem Teil der Umwandlungen kann von ihrem Zutreffen die Rede sein. Es gibt aber auch Fälle, für die sie nach Fenner bestimmt nicht zutrifft.

In einem Gemenge von amorphem SiO_2 und Na_2WO_4 tritt nach einigen Stunden nur Tridymit auf; nach längerer Zeit bildet sich auch β-Quarz, aber die Bildung von Cristobalit, die als erste nach der Stufenregel zu erwarten wäre, tritt überhaupt nicht ein.

Kieselsäureglas oder gefällte Kieselsäure gehen beim Erhitzen ohne Flußmittel immer in Cristobalit über, auch über 1470°, wo sich nach der Stufenregel zuerst Tridymit bilden sollte. β-Quarz gibt bei 1300° entsprechend der Stufenregel Cristobalit, die Umwandlung vollzieht sich sehr langsam; in Gegenwart von Na_2WO_4 geht sie viel schneller vor sich, aber es bildet sich β-Tridymit.

In Abwesenheit eines Lösungsmittels entsteht aus Kieselsäureglas und β-Quarz nur Cristobalit; diese Umwandlung geht langsam vor sich. Röhren aus Kieselsäureglas entglasen, indem sich Kristallisationszentren von Cristobalit bilden; sie würden haltbarer sein, wenn das Glas einen Stoff enthalten würde, der in kleiner Menge die Zahl dieser Zentren stark herabsetzt.

Im Gegensatz zu den Umwandlungen ohne Lösungsmittel bildet sich in Gegenwart eines Lösungsmittels (Na_2WO_4 oder Wasser) Tridymit oder Quarz, unterhalb 870° immer nur Quarz. Die letztere Umwandlung ist wohl auch der Grund der weiten Verbreitung des Quarzes in Graniten und anderen plutonischen Gesteinen.

Der α-Quarz hat die Dichte 2.65 und ist die dichteste Form des SiO_2; bei der Umwandlung von α-Quarz in β-Quarz nimmt die Dichte um 2% ab. Die Dichten bei gewöhnlicher Temperatur sind für α-Cristobalit 2.33, α-Tridymit 2.27 und für das Glas 2.20. Über geologische Fragen, die sich an die Umwandlungen der SiO_2-Formen knüpfen, ist auf die Arbeit von Fenner und einen Vortrag von Mügge[1] zu verweisen. Die Umwandlung von β- in α-Quarz ist wohl eine der Umwandlungen, durch die erhebliche Spannungen in den oberen Schichten der Erde hervorgerufen werden, deren Auslösung zu seismischen Erscheinungen führt, worauf schon früher hingewiesen wurde.[2]

[1] O. Mügge, *Göttinger Nachrichten* 1919, geschäftl. Mitteilungen S. 79.
[2] *Kristallisieren u. Schmelzen* 1903. S. 183.

Digitized by Google

7. Bemerkungen über das Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs.

Bekanntlich ist der Diamant bei höheren Temperaturen unter gewöhnlichem Druck nicht beständig, sondern wandelt sich schon bei 1000° merklich in Graphit um.[1] Würden die Schmelzkurven des Graphits und Diamants mit wachsendem Druck zu höheren Temperaturen ansteigen, so müßte der Diamant bei höheren Drucken bei sehr hohen Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Graphits bei $p = 1$ kg beständig sein. Da der einzige Punkt der Umwandlungskurve des Graphits in Diamant, dessen Lage wir ungefähr angeben können, bei $T = 0$ bei einem relativ niedrigen Druck liegt, bei etwa 6000 kg/cm², so ist es entsprechend anderen Erfahrungen sehr unwahrscheinlich, daß durch relativ geringe Drucksteigerung das Temperaturgebiet der Beständigkeit des Diamants so sehr erhöht werden sollte, nämlich von 1000° auf vielleicht 4000°. Denn das Eis III, das über 2000 kg stabil ist, wandelt sich unter gewöhnlichem Druck schon bei —130° in das Eis I um.

Diese Schwierigkeit würde sich heben, wenn die Schmelzkurve des Graphits abfiele, die Dichte des flüssigen Kohlenstoffs also größer als die des Graphits wäre; dadurch würde das Zustandsfeld des Diamants zu tieferen Temperaturen verschoben werden. Durch Herstellung einer besonders dichten Kohleart, deren Dichte die des Graphits übertrifft, ist diese Möglichkeit gegeben.[2] Wenn die Schmelzkurve des Graphits die des Diamants nicht über 1500° schneiden würde, so würde das unseren Erfahrungen bezüglich der Umwandlung von Eis III in das gewöhnliche Eis I bei $p = 1$ kg entsprechen.

Allerdings ist der Verlauf der Schmelzkurve des Graphits nicht zu erraten. Sollte die Schmelzkurve des Graphits nicht recht steil abfallen, so wäre es wohl möglich, daß oberhalb 1500° über dem Zustandsfelde des Diamanten das Zustandsfeld einer noch unbekannten Form des Kohlenstoffes liegt, dem eine Dichte zwischen der des Graphits und des Diamanten zukommt, ähnlich wie über dem Zustandsfelde des Eises II das des Eises III liegt. Diese Annahme scheint zurzeit die wahrscheinlichste.

E. Bauer[3] hat aus der Energiedifferenz zwischen Graphit und Diamant nach Bestimmungen von Roth[4] und ihrer Volumen-

---

[1] **Vogel u. Tammann**, *Z. phys. Chem.* **69**, 595 (1909).
[2] *Z. anorg. u. allg. Chem.* **114**, 145 (1920).
[3] *Z. anorg. Chem.* **92**, 313 (1915).
[4] *Berl. Ber.* **46**, 896 (1913).

Digitized by Google

differenz Δv nach dem Wärmesatz von Nernst den Gleichgewichtsdruck von Graphit und Diamant bei $T = 0$ zu $p = 6200$ kg berechnet.

$$E_{\text{Graphit}} - E_{\text{Diamant}} = \frac{p\,\Delta v}{43},$$

$$288 \text{ cal pro Mol} = \frac{p \cdot 2.0 \text{ cm}^3}{43}.$$

Zusammenfassend könnte man sich vom Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs die durch Fig. 88 wiedergegebene Vorstellung machen. Dieses Diagramm wird vor allem der Umwandlungsfähigkeit von Diamant in Graphit bei relativ tiefen Temperaturen gerecht, und würde auch mit dem geologischen Vorkommen des Diamanten vereinbar sein.

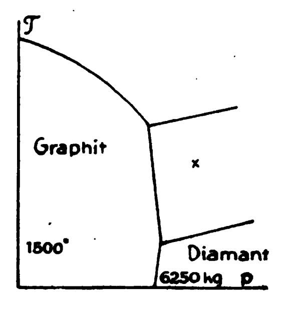


Fig. 88.

Der Blaugrund, in dem der Diamant eingebettet ist, mag aus einer Tiefe von 20—30 km, entsprechend 6000—9000 kg/cm² Druck, mit einer Temperatur von 1300—1500° emporgedrungen sein. Durch schnelle Abkühlung auf 1000° kann sich der Diamant als solcher erhalten haben.[1] Immerhin besteht noch ein Bedenken. Der Diamant zeigt bei 1000° schon nach 24 Stunden deutlich den Beginn der Bildung von Graphit, während sein halbflüssiges Muttergestein jedenfalls längere Zeit über 1000° heiß gewesen ist, nachdem es unter den kleinen Druck gelangt; und doch sind im Blaugrund keine Paramorphosen von Diamant noch Graphit gefunden worden. Die Laboratoriumserfahrung hat aber gezeigt, daß bei Entstehung einer neuen Kristallart es darauf ankommt, wie tief zuvor die schon vorhandene Kristallart abgekühlt worden war. Bei einer bestimmten Temperatur wächst mit der Tiefe einer vorhergehenden Abkühlung die Zahl der Umwandlungszentren ganz außerordentlich stark. Dementsprechend könnte ein Diamantkristall, der zuvor nie abgekühlt wurde, bei 1300 bis 1500° sehr viel beständiger sein als einer, der einmal abgekühlt gewesen ist.

Betreffs der künstlichen Darstellung von Diamanten ist zu bemerken: Die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt auf den steilverlaufenden Umwandlungskurven mit der Temperatur schnell ab, wie z. B. auf der Umwandlungskurve von Eis I in das Eis II. Andererseits dürften sich bei 1000° Zylinder aus dem bei hohen Temperaturen

[1] Doelter, *Mineralchemie* 1, 48 (1912).

Digitized by Google

festesten Material schon bei Drucken von 3000 kg so stark dehnen, daß die beabsichtigte Drucksteigerung auf 6000—10000 kg unausführbar wird. Ob aber bei 1000° die Umwandlungsgeschwindigkeit von Graphit in Diamant eine merkliche ist, steht natürlich ganz dahin. Und sollte auch der Versuch gelingen, so würde man als Produkt nicht große Kristalle erhalten, sondern nur ein feinkörniges Kristallkonglomerat, das als Schleifmittel Verwendung finden könnte.

Es gibt eine Reihe von Berichten, über gelungene Herstellungen von Diamantkriställchen aus Lösungen von Kohlenstoff in flüssigem Eisen oder flüssigen Silicaten.[1] Der Kohlenstoff kann also auch bei gewöhnlichem Druck als Diamant kristallisieren. Die Annahme, daß beim Abschrecken flüssigen, kohlenstoffhaltigen Eisens in demselben ein sehr hoher Druck entsteht, trifft nicht zu, da auch hier die Kristallisation nicht unter Ausdehnung, sondern unter Kontraktion sich vollzieht. Der Entstehung des Diamanten bei Drucken außerhalb seines Zustandsfeldes steht die Bildung von Eis V bei relativ kleinen Drucken zur Seite. Das Zustandsfeld des Eises V liegt über 3500 kg und doch tritt seine Bildung im reinen Eise I, wenn auch selten, schon bei 2300 kg ein[2], und in Gegenwart von NH_4Cl wird die Bildung von Eis V bei 2300 kg aus dem Eise I ein häufiger eintretendes Ereignis als die von Eis III.[3] Daher wäre es wohl möglich, daß bei Gegenwart gewisser, noch unbekannter Stoffe auch die Entstehung von Kristallisationszentren des Diamanten außerhalb seines Zustandsfeldes ein häufiges Ereignis werden könnte.

8. Die Zustandsdiagramme von CCl_4, CBr_4 und CH_2J_2.

Es war überraschend, daß in diesen Diagrammen mehrere stabile Kristallarten auftraten, obwohl diese flüssigen Stoffe auf Grund unserer Kennzeichen für eine normale molekulare Zusammensetzung, die allerdings auf isomere Molekülarten nicht ansprechen, als normal betrachtet wurden. Diese Eigentümlichkeit scheint bei den Halogenderivaten der Kohlenwasserstoffe bei höherem Gehalt an Halogen regelmäßig aufzutreten. $CHCl_3$ zeigt sie allerdings nicht, wohl aber C_2Cl_6.

In Fig. 89 ist das Zustandsdiagramm des CCl_4 nach Bridgman[4] wiedergegeben. Es treten drei stabile Kristallarten auf, deren Um-

[1] Doelter, *Mineralchemie* 1, 42 (1912).
[2] *Göttinger Nachrichten* 1913. S. 126.
[3] Denecke, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 108, 35 (1919).
[4] *Physic. Review* 3, 175 (1914).

Digitized by Google

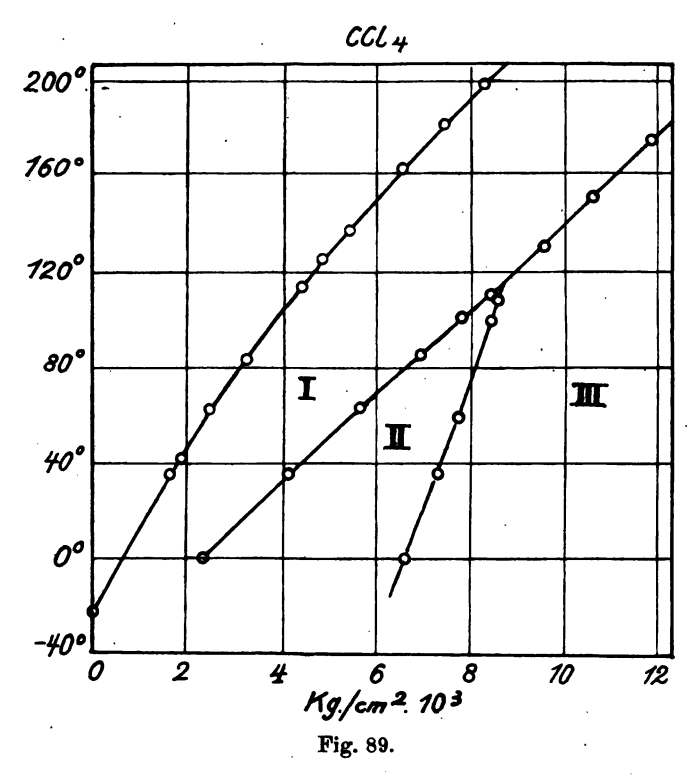


Fig. 89.

wandlungskurven fast geradlinig verlaufen, die Schmelzkurve ist deutlich gekrümmt und Δv nimmt auf ihr stark ab, während Δv auf den Umwandlungskurven sehr viel weniger mit wachsendem Druck abnimmt. Die Schmelzwärme und die Umwandlungswärmen ändern sich nicht erheblich.

In Fig. 90 ist das Zustandsdiagramm des CBr_4 nach Bridgman[1] wiedergegeben. Auch hier treten drei verschiedene stabile Kristallarten auf, und die drei Umwandlungskurven verlaufen fast geradlinig, weil sich Δv wenig ändert.

In Fig. 91 ist das Zustandsdiagramm des Jodmethylens, das vom Verfasser und R. Hollmann ausgearbeitet wurde, dargestellt.[2]

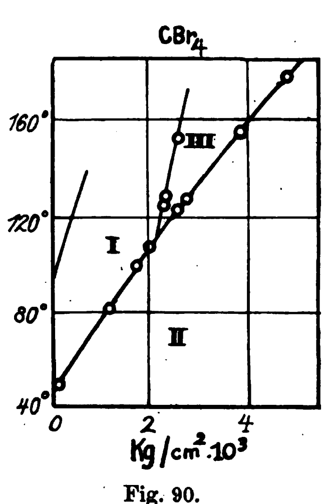


Fig. 90.



[1] *Proceed. Amer. Acad.* 51, 95 (1915).

[2] *Ann. d. Physik* 6, 74 (1901) und *Kristallisieren u. Schmelzen*, S. 278.

Digitized by Google

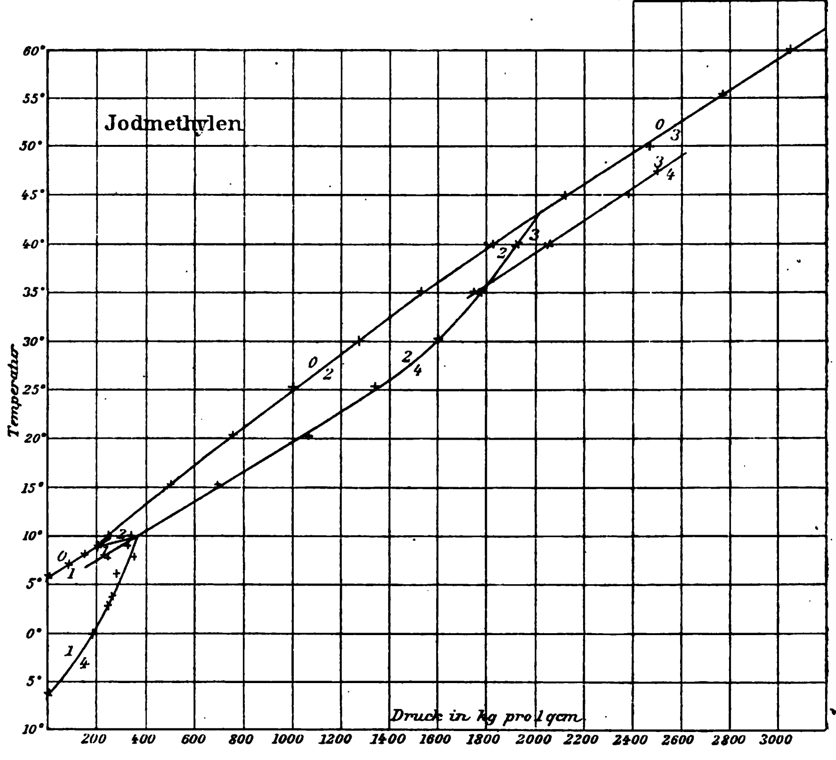


Fig. 91.

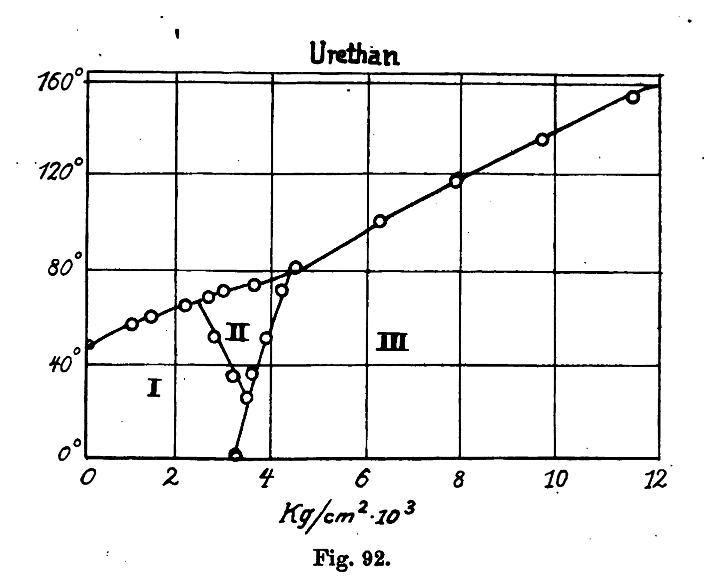


Fig. 92.

Digitized by Google

In diesem Diagramm fällt auf, daß die Umwandlungskurve 1, 2 eine steigende ist. Der Typus eines Tripelpunktes der Art des Punktes 0, 1, 2 ist sonst nicht gefunden worden. Als Grund hierfür wurde S. 142 c) angeführt, daß bei dieser Lage der Gleichgewichtskurven die Moleküle der Form mit größerem Volumen bei höherem Druck sich kristallbildend betätigen würden, während doch mit steigendem Druck die Flüssigkeit an diesen Molekülen verarmt. Wenn die Tripelpunkte 0, 1, 2 und 1, 2, 4 durch Versuchsfehler um etwa 1° gegeneinander verschoben sind, so würde die Gleichgewichtslinie 1 2 nicht mehr eine steigende sein.

9. Das Zustandsdiagramm des Urethans.

Fig. 92 gibt dasselbe nach Bridgman[1] wieder. Der Verlauf der Schmelzkurve der Form I wurde früher vom Verfasser ermittelt (Kristallisieren und Schmelzen, S. 239), wobei undeutliche Anzeichen einer zweiten Form gefunden wurden, denen, weil sie an den Grenzen des Arbeitsdrucks lagen, nicht nachgegangen wurde. Das Zustandsfeld der Form II ist ein eng begrenztes.

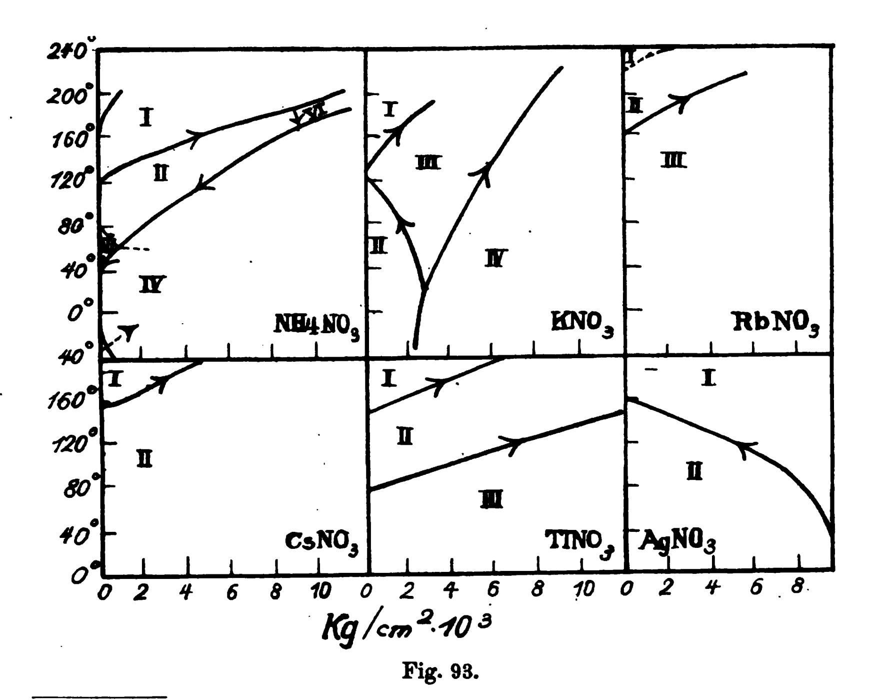


Fig. 93.

[1] *Proceed. Amer. Acad.* 51, 118 (1915).

Digitized by Google

10. Die Zustandsdiagramme einiger Nitrate.

In Fig. 93 sind die Zustandsdiagramme von 6 Nitraten nach Bridgman zusammengestellt.[1]

Beim NH_4NO_3 sind 6 stabile Kristallformen aufgefunden worden. Bei diesem Stoffe hat sich eine merkwürdige Abnormität gefunden. Während sonst mit wachsendem Druck auf steigenden Gleichgewichtskurven Δv abnimmt und auf fallenden zunimmt, nimmt ausnahmsweise auf den drei Gleichgewichtskurven III—IV, II—IV und II—VI Δv mit wachsendem Druck zu; allerdings ist diese Zunahme auf der Kurve II—IV nur sehr gering. In Fig. 93 weisen die Pfeile auf den Gleichgewichtskurven in die Richtung abnehmender Δv-Werte. Bei den anderen Stoffen trifft die Regel zu. Beim $AgNO_3$ geht R_p ein wenig unter 0° durch den Nullwert, während die Δv-Werte mit wachsendem Druck zunehmen.

Während für die Kompressibilität $\left(\frac{dv}{dp}\right)_T$, die Ausdehnung $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$ und die spezifische Wärme c_p auf den Schmelzkurven allgemein die Regel gilt, daß die bei höherer Temperatur beständige Phase in demselben Zustandspunkt einen größeren Wert dieser Eigenschaften hat als die bei tieferen Temperaturen beständige, findet man auf den Umwandlungskurven viele Ausnahmen von dieser Regel. Für die Umwandlungskurve des NH_4NO_3 III—IV war diese Ausnahme schon früher bekannt, weitere finden sich bei anderen Stoffen, so daß man für die Umwandlungen eine Regel wie für das Schmelzen nicht aufstellen darf.

11. Die Umwandlungskurve des Benzols.

Der Verlauf der Schmelzkurve des Benzols ist von Bridgman bis 10000 kg/cm² verfolgt worden (S. 101). Dabei stieß er unerwarteterweise auf eine bei 12000 kg/cm² steil verlaufende Umwandlungskurve.[2] Bei 180° wird diese Kurve rückläufig, indem R_p bei merklichen Werten von Δv durch den Nullwert geht. Die Verhältnisse liegen also hier ähnlich, wie sie der Verfasser zuerst für die Umwandlungskurve von Eis I und Eis III beschrieben hat.

Die Umwandlungskurve des Benzols wird durch folgende Werte charakterisiert.

---

[1] *Proceed. Amer. Acad.* **51**, 620 (1916).

[2] *Physic. Review* **3**, 172 (1914).

Digitized by Google

p kg/cm²	t^0	Δv cm³/g	R_p kg·m/g
12 260	100	0.01 048	− 3.7
12 080	120	0.01 110	− 3.4
11 950	140	0.01 168	− 3.0
11 860	160	0.01 219	− 2.0
11 810	180	0.01 269	− 0.5
11 840	200	0.01 281	+ 1.4

12. Die Umwandlungskurve von rotem in gelbes Quecksilberjodid.

Die Volumenänderung bei dieser Umwandlung ist klein und daher ist hier das Maximum bei erreichbaren Drucken zu erwarten. Allerdings verläuft die Umwandlung sehr langsam und es treten starke Unterkühlungen auf. In der folgenden Tabelle sind die von Bridgman angegebenen Werte verzeichnet.[1]

HgJ_2

p/kg cm²	t^0	Δv cm³/g	$\frac{dt}{dp}$	R_p kg·m/g
1	127.0	0.00 342	0.0267	0.513
1000	149.8	217	187	0.491
2000	165.2	127	122	0.456
3000	174.9	065	069	0.420
4000	179.9	024	028	0.390
5000	181.2	− 008	− 010	0.365
6000	178.2	− 045	− 059	0.345
7000	169.7	− 100	− 134	0.330
8000	152.4	− 175	− 234	0.318
9000	122.3	− 270	− 361	0.296
10000	79.4	− 390	− 495	0.278

[1] *Proceed. Amer. Acad.* 51, 107 (1915).

Digitized by Google

VIII. Die Deformation von Kristallen und ihre Folgen.

1. Das Fließen kristalliner Körper.

Die Deformation eines Körpers bezeichnet man als homogen, wenn Punkte gleicher Abstände in parallelen Geraden bei der Deformation gleiche, wenn auch veränderte Abstände behalten, sich also nach der Deformation wiederum auf parallelen Geraden befinden.

Die Kristalle sind dadurch ausgezeichnet, daß auch ihre dauernden Deformationen, oberhalb ihrer Elastizitätsgrenze, homogen sind, während die Deformationen amorpher Stoffe, wenn sie dauernde sind, nicht mehr homogen sind. Bei einer dauernden Deformation eines plastischen Kristalls verschieben sich Teile desselben auf Gleitebenen gegeneinander, ohne dabei ihren Zusammenhang zu verlieren. Man unterscheidet zwei Fälle:

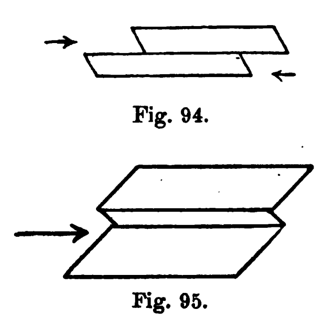


Fig. 94.

Fig. 95.

1. Bei der Translation tritt nur eine Verschiebung der Teile des Kristalls gegen einander ein, wobei sich die optische Orientierung der Teile nicht ändert. Fig. 94.

2. Bei der „einfachen Schiebung“ findet neben der Schiebung noch eine Drehung der Teilchen in der sich verschiebenden Lamelle statt, indem diese zu einer Zwillingslamelle umklappt. Fig. 95.

Eine Gleitebene ist durch ihre Lage und die Richtung der sie erzeugenden minimalen Kraft bestimmt.

Je mehr einander parallele Gleitebenen sich bei gleicher Beanspruchung verschiedener Kristalle in ihrer Volumeneinheit bilden, und je mehr solcher Gleitebenenscharen entstehen können, um so plastischer wird der Kristall sein, d. h. um so größeren Deformationen wird er unterworfen werden können, ohne hierbei seinen Zusammenhang zu verlieren.

Die Verschiebungsfähigkeit von Teilen plastischer Kristalle schützt sie vor Brüchen und einer Verwirrung ihrer Gitterstruktur. Es kann ein fester Körper also sehr wohl fließen, ohne dabei zu schmelzen.

Man hat gesucht, das Fließen kristallinischer Körper auf ein vorübergehendes Schmelzen zurückzuführen. Um diese Hypo-

Digitized by Google

these zu stützen, hat man auf verschiedenen Wegen zu beweisen gesucht, daß beim Pressen eines kristallinischen Stoffes unter einem nicht dicht schließenden Kolben das Schmelzen des Stoffes bei sehr viel kleineren Drucken stattfindet, als wenn der Stoff im Zylinder mit dicht schließendem Kolben gepreßt wird.

Obwohl diese Versuche zu nachweislich verfehlten Resultaten geführt haben und das Experiment dieselben ebenfalls als nicht zutreffend gekennzeichnet hat, ferner auch eine Theorie existiert, welche das Fließen kristallinischer Körper nebst den durch das Fließen bewirkten Eigenschaftsänderungen in befriedigender Weise deutet, wird doch immer wieder auf die Annahme eines partiellen Schmelzens beim Fließen kristallinischer Stoffe zurückgegriffen und es werden nachweisbar unrichtige Schlüsse als sicher begründete Wahrheiten ferner stehenden Kreisen vorgetragen.

a) *Theoretische Versuche.*

Vor allem sind die theoretischen Unterlagen, auf die sich die Behauptung eines partiellen Schmelzens beim Fließen kristallinischer Stoffe stützt, näher zu prüfen. Auf drei verschiedenen Wegen hat man zu zeigen gesucht, daß die Stoffe bei kleineren Drucken schmelzen, wenn während der Kompression die Schmelze Gelegenheit findet sich vom kristallinischen Stoff zu trennen, als wenn diese Gelegenheit nicht vorhanden ist.

1. Poynting[1] führte zu diesem Zweck einen isothermen Kreisprozeß aus. Er preßt zuerst den Stoff unter undichtem Stempel und nimmt an, daß hierbei unter dem Drucke P die Masseneinheit schmilzt, der Kolben sich um das Volumen des kristallinischen Stoffes v'' senkt. Darauf wird die Schmelze unter dicht schließendem Kolben bei dem Druck p kristallisiert, wobei Hebung oder Senkung des Kolbens eintritt, je nachdem die Volumendifferenz des Stoffes in beiden Zuständen $v_p'' - v_p'$ positiv oder negativ ist.

Es soll dann gelten:

$$- P v_P'' + (v_p'' - v_p')p = 0 \quad \text{oder} \quad P = \frac{v_p'' - v_p'}{v_P''} \cdot p. \qquad (1)$$

Es sollten also die unter Volumenverkleinerung schmelzenden Stoffe bei ihrer Kompression unter undichtem Kolben bei erheblich kleineren positiven Drucken schmelzen, als wenn der Kolben dicht schließt, und die unter Volumenvergrößerung schmelzenden

[1] *Phil. Mag.* [5] 12, 32 (1881).

Digitized by Google

Stoffe sollten bei ihrer Kompression unter einem undichten Kolben bei negativen Drucken schmelzen.

Der beschriebene Kreisprozeß von Poynting ist wohl isotherm aber nicht reversibel, da sich aus der Schmelze gepreßte Kristalle nicht ausscheiden können und daher auch den Kolben nicht heben können.

Ferner ist gar nicht einzusehen, warum die Stoffe ein so ausgesprochenes Gefühl für die Undichtigkeit der sie umschließenden Hülle haben sollten, und man wird vermuten, daß ein Fehler in jener Deduktion steckt.

Den zweiten Hauptsatz in der Form: die Summe der Arbeiten bei einem isothermen Kreisprozeß ist gleich Null, darf man nur auf reversibele Kreisprozesse anwenden. Es müßte also bei der Temperatur T^0 der kristallinische Stoff mit einer Schmelze sowohl beim Druck p als auch bei dem erheblich kleineren Druck P im Gleichgewicht sein, und diese Gleichgewichte würden nur durch eine Eigenschaft der Hülle, den Grad ihrer Durchlässigkeit oder Undurchlässigkeit, bestimmt. Da aber gerade diese Unwahrscheinlichkeit behauptet wird, so müssen wir dem Fehler, der in einer völligen Verkennung des zweiten Hauptsatzes liegt, näher nachgehen.

Carnot hat behauptet, daß bei seinem Kreisprozeß der Wirkungsgrad desselben, $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$, wo Q_1 die vom Erwärmer abgegebene und Q_2 die vom Kühler aufgenommene Wärme bezeichnet, ein fest bestimmter ist, und Clausius hat gezeigt, daß der Wirkungsgrad des Carnotschen Kreisprozesses auch durch den Quotienten $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$, wo T_1 die absolute Temperatur des Erwärmers und T_2 die des Kühlers bedeuten, bestimmt wird. Hieraus folgt die Gleichung

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 .$$

Nach dem ersten Hauptsatz gilt für die beim Kreisprozeß gewonnene Arbeit A; $Q_1 - Q_2 = A$. Da beide Sätze auch für kompliziertere reversibele Kreisprozesse gelten, so wird für einen solchen isothermen Kreisprozeß für die Summe der Arbeiten $\Sigma A = 0$ gelten.

Man darf also nur dann den zweiten Hauptsatz in der Form: $\Sigma A = 0$, auf isotherme Prozesse anwenden, wenn der Wirkungsgrad jedes Teilprozesses ein fest bestimmter ist. Dieser Bedingung genügt aber jener isotherme, irreversibele Kreisprozeß nicht. Der Wirkungsgrad des Prozesses, der die Arbeit $P v_P''$ gibt,

Digitized by Google

ist ebenso unbestimmt, wie es der Grad der Undichtigkeit der betreffenden Hülle ist.

Die Aufstellung der Gleichung (1) hat einen analogen Sinn, wie die Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf Dampfmaschinen mit undichtem Kolben. Der fehlerhaften Anwendung des zweiten Hauptsatzes entspricht das unglaubliche Resultat: eine den Stoffen eigentümliche Eigenschaft, wie ihr Schmelzdruck, sollte von einer zufälligen Eigentümlichkeit der den Stoff umgebenden Hüllen abhängen.

2. Auf einem anderen Wege suchte Ostwald[1] zu demselben Resultat zu gelangen. Ostwald stützt sich auf ein Theorem von Schiller[2], daß durch einen äußeren Druck auf eine Flüssigkeit ihr Dampfdruck erhöht wird. Übt ein in der Flüssigkeit unlösliches Gas auf die Flüssigkeit den Druck p aus, so würde für den Dampfdruck der Flüssigkeit gelten:

$$\pi_p = \pi_{p=0} \cdot \frac{v}{v - v'},$$

wo v das spezifische Volumen des Dampfes und v' das der Flüssigkeit bedeuten.

Ostwald zeichnet auf der πT-Ebene die Dampfdruckkurven des flüssigen und kristallinischen Stoffes für verschiedene äußere Drucke und findet, daß sich die Dampfdruckkurven der unterkühlten Flüssigkeit des Druckes p_1 und die des kristallinischen Stoffes des Druckes p_2 bei einer Temperatur T schneiden. Hieraus schließt er, daß unter diesen Bedingungen beide Phasen miteinander im Gleichgewicht sind, und daß zwischen den Drucken p_1 und p_2 eine bestimmte Beziehung besteht.

Um über diese Behauptung ein Urteil zu gewinnen, denken wir uns den Dampfdruck π in Abhängigkeit vom äußeren Druck p und der Temperatur T für die 3 Phasen: Dampf, Flüssigkeit und Kristall als Flächen im Koordinatensystem π, p und T dargestellt.

Für die π-Fläche des Dampfes gilt $\pi = p$. Wird $p > \pi$, so ist π nicht mehr meßbar, man darf aber diesen virtuellen Dampfdruck als Funktion von p und T betrachten. Jede der 3 Phasen hat eine π-Fläche (Fig. 96). Die Fläche des Dampfes, $T_1 e' c' T_2$ ist eine Ebene, welche die pT-Ebene in der T-Achse unter dem Winkel von 45° schneidet. Die π-Ebene des Dampfes schneidet die der Flüssigkeit $c' b' e' g'$ in der Raumkurve $e' b' c'$ und die π-Fläche des Kristalls

[1] Ostwald, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* II, 2, 374 (1902).

[2] N. Schiller, *Wied. Ann.* 53, 396 (1894).

Digitized by Google

d'b'a'f' in der Raumkurve *b'a'*. Die Flächen der Flüssigkeit und des Kristalls schneiden sich in der Raumkurve *b'd'*. Die Projektionen dieser Raumkurven auf die $p\,T$-Ebene sind die bekannten

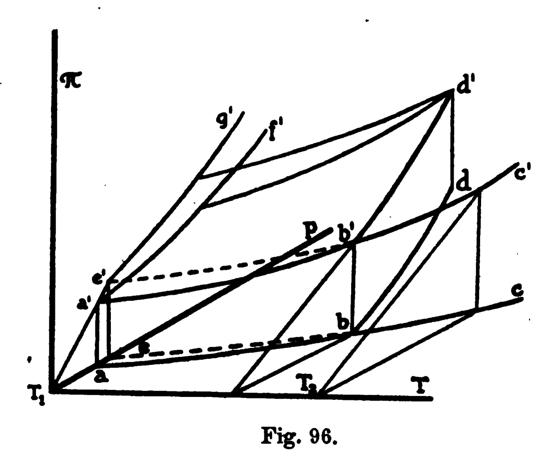


Fig. 96.

Gleichgewichtskurven, *ebc* die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit, *ab* die des Kristalls und *bd* die des Kristalls und seiner Schmelze.

Legt man sich nun die Frage vor, ob bei einer bestimmten Temperatur die virtuellen Dampfdrucke des Kristalls π'' und seiner Schmelze π' einander gleich sein können, so sieht man, daß für eine unendliche Reihe von Drucken p_1 sich eine ebensolche Reihe von p_2-Werten findet, für welche die Beziehung $\pi' = \pi''$ zutrifft. Eine Gerade parallel der p-Achse trifft im allgemeinen sowohl die π-Fläche des Kristalls als auch die der unterkühlten Flüssigkeit. Aber die Projektionen dieser Punkte auf die $\pi\,T$-Ebene besetzen nicht eine Kurve, sondern bedecken ein Flächenstück. Eine eindeutige Beziehung zwischen π und T für die Bedingung $\pi' = \pi''$ existiert also nur für die Punkte der Schnittkurve der π-Flächen des Kristalls und seiner Schmelze; Ostwald ist dadurch, daß er nur die Projektionen einiger Schnitte senkrecht zur p-Achse auf die $\pi\,T$-Ebene betrachtete, und die Bedingungen der Erfüllung des Gleichgewichts verkannte, zu seinem Resultat gelangt.

3. Neuerdings hat P. Niggli[1] die Frage nach dem Gleichgewicht gepreßter kristallinischer Stoffe und ihrer weniger gepreßten Schmelzen mit Hilfe des thermodynamischen Potentials zu lösen gesucht. Er setzt die auf die Masseneinheit bezogenen

[1] P. Niggli, *Z. anorg. Chem.* **91**, 107 (1915).

Digitized by Google

Potentiale des kristallinischen Stoffes unter dem Druck P und seiner Schmelze unter dem Druck p einander gleich:

$$\mu_P'' = \mu_p'$$

und differenziert darauf die eine Seite der Gleichung nach P und T und die andere nach p und T:

$$\frac{\partial \mu_P''}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_P''}{\partial P} dP = \frac{\partial \mu_p'}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_p'}{\partial p} dp.$$

Hieraus ergibt sich für konstante Temperatur, $dT = 0$, da

$$\frac{\partial \mu_P''}{\partial P} = v_P'' \quad \text{und} \quad \frac{\partial \mu_p'}{\partial p} = v_p'$$

sind,

$$\frac{dP}{dp} = \frac{v_p'}{v_P''}.$$

Hieraus würde folgen:

$$\frac{P}{p} = \frac{v_p'}{v_P''} \quad \text{oder} \quad p - P = \frac{v_P'' - v_p'}{v_P''}\, p.$$

Nach Niggli soll also der Wert Poyntings für P für die Differenz $p - P$ gelten.

In Fig. 97 ist μ[1] für die drei Aggregatzustände als Funktion von p und T dargestellt. Die drei μ-Flächen schneiden sich in drei Kurven $a'b'$, $b'c'$ und $b'd'$, deren Projektionen auf die pT-Ebene die drei Gleichgewichtskurven: die Dampfdruckkurve des Kristalls, ab; die Dampfdruckkurve der Schmelze, bc; und die Schmelzkurve, bd, sind. In den Punkten dieser drei Kurven sind je zwei Phasen miteinander im Gleichgewicht und ihre Potentiale sind einander gleich. Nun darf man aber diesen Satz nicht umkehren, und behaupten, daß wenn in zwei verschiedenen Zustandspunkten die Potentiale einander gleich sind, die beiden Phasen miteinander im

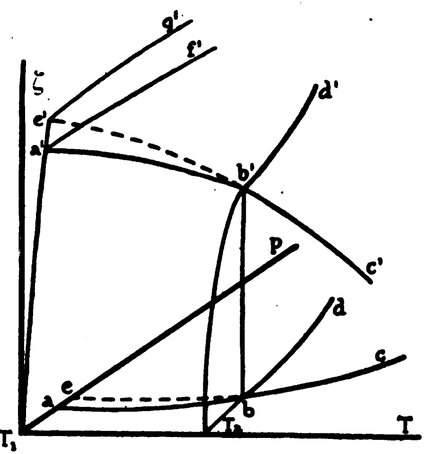


Fig. 97.

[1] μ ist gleich der auf die Masseneinheit bezogenen Funktion ζ.

Digitized by Google

Gleichgewicht sein werden. Bei ein und derselben Temperatur gibt es für einen Kristall und seine unterkühlte Schmelze eine unendliche Reihe von je zwei Zustandspunkten, deren Potentiale einander gleich sind. Eine Ebene senkrecht zur $\zeta\, T$-Ebene (Fig. 97) schneidet die ζ-Fläche des Kristalls und seiner unterkühlten Schmelze in 2 Kurven. Für jeden Punkt der einen Kurve gibt es einen ihr koordinierten Punkt der zweiten Kurve, welcher der Bedingung $\mu''_P = \mu_p'$ entspricht. Die Gleichung $\mu''_P = \mu_p'$ sagt also nichts Bestimmtes aus, und durch rechnerische Operationen an ihr wird man naturgemäß auch nicht zu einem bestimmten Resultat gelangen. Will man aber die Behauptung Nigglis aufrecht erhalten, daß die Gleichung: $\mu''_P = \mu_p'$ den Gleichgewichtszustand charakterisiert, so müßte auch die Phasenregel geändert werden, da dann eine Änderung des Druckes nicht einem, sondern zwei Freiheitsgraden des Systems entsprechen würde.

Analoges läßt sich auch zur Behandlung des Einflusses einer Pressung des Bodenkörpers, der mit seiner Lösung im Gleichgewicht sein soll, sagen. Diese Frage ist von P. Niggli in derselben Weise behandelt worden, wie die Frage nach dem Gleichgewicht eines gepreßten Kristalls mit seiner Schmelze.

Wir haben gesehen, daß die verschiedenen Formeln, welche auf verschiedenen Wegen abgeleitet wurden, um den Einfluß der Pressung eines Kristalls auf sein Gleichgewicht mit seiner Schmelze darzustellen, sich nicht halten lassen, weil bei ihrer Ableitung die Gleichgewichtsbedingungen verkannt wurden.

4. J. W. Gibbs[1] und E. Riecke[2] haben diese Frage in sachgemäßer Weise und richtiger Fragestellung behandelt. Indem sie sich die Frage stellten: wie werden p und T für das Gleichgewicht eines Kristalls mit seiner Schmelze durch einen auf den Kristall ausgeübten Zwang beeinflußt? Der Gang ihrer Ableitungen ist in Kürze folgender.

Aus einem Kristall sei in bekannter Orientierung ein Prisma von 1 qcm Querschnitt und dem Volumen der Masseneinheit geschnitten. Dieses Prisma wird in seine Schmelze bei der Gleichgewichtstemperatur T und dem Gleichgewichtsdruck p gebracht, und an den Enden des Prismas wird ein Druck oder Zug von X kg/qcm ausgeübt, der parallel der Achse des Prismas wirkt.

[1] J. W. Gibbs, *Scientific papers.* I. S. 184ff.

[2] E. Riecke, *Wied. Ann.* **54**, 731 (1895).

Digitized by Google

Es fragt sich, ob und in welcher Weise durch diese Kraft die Bedingungen des Gleichgewichts p und T verändert werden? Damit nach Anbringung der Kraft X zwischen dem Kristallprisma und seiner Schmelze wiederum Gleichgewicht besteht, müssen die Änderungen des thermodynamischen Potentials μ oder der ζ-Funktion des Kristalls und seiner Schmelze dieselben sein.

Diese Änderungen sind:

$$d\zeta'' = -\eta'' \, dT + v'' \, dp + X \, dx$$

und

$$d\zeta' = -\eta' \, dT + v' \, dp .$$

η'' und η' bedeuten die spezifischen Entropien und v'' und v' die spezifischen Volumen des Kristalls und seiner Schmelze, und dx ist die Längenänderung des Kristallprismas verursacht durch die Kraft X.

Für das Gleichgewicht des gezwängten Prismas mit seiner Schmelze gilt also:

$$-(\eta' - \eta'') \, dT + (v' - v'') \, dp - X dx = 0 .$$

Die Arbeit $X dx$, die Vergrößerung der potentiellen Energie des Kristallprismas, ist immer positiv; denn bei der Wirkung des Zuges $+X$ ist dx positiv und bei der Wirkung des Druckes $-X$ ist dx negativ.

Es wird also durch Anlegen der Kraft X die Gleichgewichtstemperatur erniedrigt werden, so lange $\eta' > \eta''$ ist, und der Gleichgewichtsdruck wird erhöht werden, so lange $v' > v''$ ist.

Bei konstantem Druck ist der Einfluß auf die Gleichgewichtstemperatur und bei konstanter Temperatur ist der Einfluß auf den Gleichgewichtsdruck

$$dT = -\frac{X dx}{\eta' - \eta''} \quad \text{und} \quad dp = \frac{X dx}{v' - v''} .$$

Im Punkte der Gleichgewichtskurve, in dem $v' - v''$ durch den Nullwert geht, springt dp von $+\infty$ nach $-\infty$, dT hat aber hier einen bestimmten endlichen Wert. Ebenso verhält sich dT im Punkte, für den $\eta' - \eta'' = 0$ wird, aber dp hat hier einen endlichen bestimmten Wert.

Wenn sich also zwei Kristalle derselben Größe in Berührung mit ihrer Schmelze befinden und der ungezwängte Kristall mit der Schmelze im Gleichgewicht ist, so wird der gezwängte Kristall mit der größeren potentiellen Energie schmelzen, und was an ihm abschmilzt, wird sich an dem ungezwängten Kristall anlegen; dieser Prozeß wird zu einem Gleichgewicht führen, in dem die potentielle

Digitized by Google

Energie beider Kristalle dieselbe ist, weil sich durch Größenzuwachs die potentielle Energie des ungezwängten Kristalls vergrößert, die des gezwängten aber verkleinert.

Da die Gleichungen nur für Prozesse, bei denen Gleichgewichte geändert werden, gelten, so darf die Kraft X nur bis zur Elastizitätsgrenze X_e des Kristalls gesteigert werden. Bei der Integration der beiden letzten Gleichungen hat man das zu berücksichtigen. Führt man diese aus, und setzt

$$\eta' - \eta'' = \frac{R_p}{T},$$

wo R_p die Schmelzwärme gemessen in kg.cm bedeutet, so erhält man:

$$\Delta T = \frac{T}{R_p}\int\limits_{X=0}^{X_e} X\,dx \quad \text{und} \quad \Delta p = \frac{1}{v' - v''}\int\limits_{X=0}^{X_e} X\,dx.$$

Bei der Auswertung des Integrals ist zu berücksichtigen, daß $x = \alpha X$, also

$$\int X\,dx = \frac{\alpha}{2} X^2,$$

wo α gleich ist der Längenänderung des Kristallprismas bei der Wirkung eines Zuges oder Druckes von 1 kg pro 1 qcm, wenn das Prisma 1 qcm Querschnitt hat und sein Volumen gleich dem des spezifischen Volumens des Kristalls ist.

Bestimmungen von α und X_e bei der Temperatur des Schmelzpunktes liegen für keinen Stoff vor. Man darf aber schätzungsweise annehmen, daß X_e in der Regel zwischen den Grenzen 10 bis 100 kg pro qcm und α zwischen den Grenzen 0.0001 bis 0.00001 liegt.

Wenn $T = 300$, $r_p = 30$ cal, R_p also 1200 kg.cm beträgt, würden sich für ΔT Werte von -0.00012^0 bis -0.12^0 ergeben. Für Δp würden, wenn $v' - v'' = 0.05$ ccm pro 1 g ist, Werte von 0.02 bis 20 kg pro qcm folgen.

Der Einfluß von Druck- und Zugkräften auf Kristalle, die mit ihrer Schmelze im Gleichgewicht sind, beeinflußt also die Gleichgewichtstemperatur und den Gleichgewichtsdruck so wenig, daß, auch wenn diese Kräfte bis zur Elastizitätsgrenze der Kristalle gesteigert werden, dieser Einfluß die Fehler der Bestimmung von p und T für den Gleichgewichtszustand nur in seltenen Fällen übertrifft. Eine Anwendung der Gleichung von Gibbs-Riecke außerhalb der Druckgrenzen 0 und X_e ist unstatthaft, weil sie nur auf reversibele Prozesse angewendet werden darf.

Digitized by Google

b) *Experimentelle Erfahrungen.*

Läßt man auf einen Würfel, der aus einem plastischen Kristallitenkonglomerat, z. B. Kupfer, geschnitten ist, einen langsam wachsenden Druck wirken, so sieht man bei mikroskopischer Beobachtung der polierten Ebenen des Würfels parallel der Druckrichtung feine dunkle, einander parallel verlaufende Linien in einzelnen Kristalliten auftreten. Diese Gleitlinien sind die Spuren von Gleitebenen, auf denen sich die Teile derjenigen Kristallite gegeneinander verschieben, die zur Druckrichtung so orientiert sind, daß sie den geringsten Widerstand gegen eine dauernde Deformation ausüben. Der Druck, bei dem die Gleitlinien auftreten, entspricht der Elastizitätsgrenze, welche sich in dieser Weise scharf bestimmen läßt. Die Elastizitätsgrenze bei Wirkung eines Druckes fällt mit der bei Wirkung eines Zuges zusammen.[1] Steigert man den Druck weiter, so treten auch an anderen Kristalliten jene Gleitlinien auf. Mit wachsendem Druck wird der Winkel der Gleitlinien gegen die Druckrichtung immer spitzer, und es treten in einzelnen Kristalliten zu den schon vorhandenen Scharen von Gleitlinien neue hinzu, die jene der ersten Schar schneiden.

Der Grund, weshalb die Gleitlinien nicht in allen Kristalliten bei demselben Druck auftreten — bei Kupfer treten die ersten Gleitlinien bei 203 kg/cm² auf und in den letzten Kristalliten bilden sie sich bei etwa 2000 kg/cm² —, ist darin zu suchen, daß die Kraft, bei denen eine Gleitung im Kristall stattfindet, in hohem Maße von der Orientierung des Kristalliten zur Richtung der Kraft abhängt.

Nachdem schließlich alle Kristallite durch mehrere Systeme von Gleitebenen unterteilt sind, können weitere besonders große Deformationen an dem betreffenden Stück vorgenommen werden. Das jetzt in zahllose kleine Elemente unterteilte Stück — aus jedem Kristalliten sind 1000 bis 1000000 Elemente geworden — hat die Fähigkeit zu fließen erlangt. Beim Kupfer liegt der Druck, bei dem das Fließen beginnt, bei etwa 2780 kg/cm², übertrifft den der Elastizitätsgrenze also etwa um das Dreizehnfache.

Ein Kristallitenkonglomerat bereitet sich also in der beschriebenen Weise ganz allmählich auf das Fließen vor. Der Grund seiner Plastizität ist die Unterteilung der Kristallite durch Gleitebenen in sehr viel kleinere Elemente, die aber hierdurch ihren Zusammenhang nicht verlieren. In einem spröden Körper bilden sich bei den Defor-

[1] *Z. phys. Chem.* 75, 108 (1910).

Digitized by Google

mationen Sprünge, wodurch der Zusammenhang der einzelnen Teile aufgehoben wird. In einem plastischen Kristallitenkonglomerat erfolgt eine Verschiebung auf Gleitebenen.

Je größer die Fähigkeit eines Kristalliten zur Gleitebenenbildung ist, d. h. je mehr Gleitebenen sich in demselben bei gleicher wirkender Kraft in der Volumeneinheit bilden, desto plastischer ist das betreffende Material, um so duktiler, walzbarer und schmiedbarer ist es.

Die Beobachtung der plastischen Materialien während ihrer Deformationen lehrt also, daß man zum Verständnis ihres Fließens ein vorübergehendes Schmelzen gar nicht anzunehmen braucht.

c) *Das Verhalten des Eises.*

Daß größere Massen eines in mancher Beziehung spröde erscheinenden Stoffes fließen können, lehren uns die Gletscher. Auch das Eis ist dadurch ausgezeichnet, daß in ihm nach einer Richtung hin besonders leicht Verschiebungen auf Gleitebenen vor sich gehen können. O. Mügge[1] legte Eisstäbe von quadratischem Querschnitt (1 cm²), deren Längsrichtung parallel der optischen Achse war, auf zwei Holzleisten, um das nicht unterstützte Stück des Eisstabes wurde eine Schnur gewunden und an diese ein Gewicht von 5 kg gehängt. Allmählich wurde aus den Stäben ein Stück herausgedrängt, das etwa der Breite der Schnur entsprach. Fig. 98a bezieht sich auf den Beginn, Fig. 98b auf ein späteres Stadium des Prozesses. Sprünge sind nicht zu entdecken; die herausgedrängten Stücke sind fein gestreift parallel zur Basis des Stabes und ihre optische Achse hat sich nicht geändert, worauf die Pfeile der Figuren deuten.

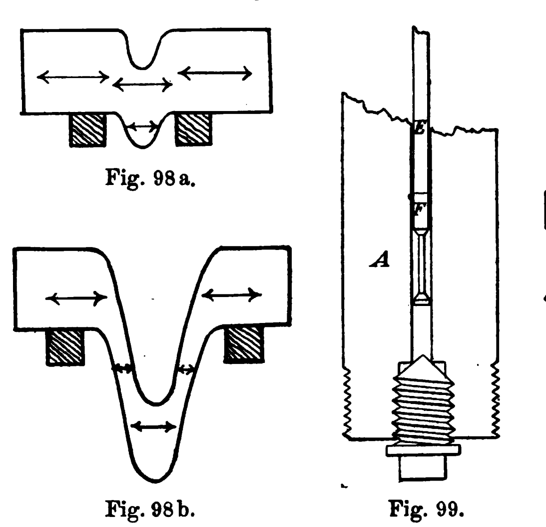


Fig. 98a.

Fig. 98b.

Fig. 99.

---

[1] *N. Jahrb. f. Min.* 1895. II. S. 211.

Digitized by Google

Zur Messung der Ausflußgeschwindigkeit des Eises in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck wurde zur Erzielung stationärer Ausflußgeschwindigkeiten die in Fig. 99 dargestellte Vorrichtung konstruiert.[1] In den Raum unterhalb des Druckstiftes *F* wurde Wasser gebracht. Nachdem dasselbe gefroren war, wurde der Druckstift *F* eingeführt. Durch einen Hebelapparat konnte auf den Druckstift *F* mittels des Stahlstabes *E* ein bestimmter Druck auf das Eis ausgeübt werden. Das Eis floß dann durch den ringförmigen Raum zwischen der Zylinderwand und dem Druckstift in Form eines Röhrchens. Die ausgeflossene Menge konnte durch Messung der Senkung des belasteten Hebelendes genau bestimmt werden, indem durch eine Schraube an dasselbe ein elektrischer Kontakt geführt wurde. Ein Teilstrich des Schraubenumfangs entsprach 0.0838 cm³ ausgeflossenen Eises. Der Querschnitt des Stahlzylinders betrug 0.1988 cm², der der ebenen Stirnfläche des Druckstiftes 0.1847 cm², der Querschnitt der ringförmigen Ausflußöffnung betrug also 0.0141 cm². In der folgenden Tabelle sind die Ausflußgeschwindigkeiten in Teilstrichen des Schraubenumfangs pro Minute in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck angegeben.

p kg pro 1 qcm	− 5.7°	− 10.7°	− 15.7°	− 21.7°
100	0.9	0.03	—	—
200	4.1	0.3	—	—
300	11.8	2.0	0.1	—
400	22.5	4.1	0.3	0.15
500	49.5	8.3	1.5	0.3
600	95.0	19	5.1	0.5
700	—	34	12.6	2.5
800	—	60	22,0	7.0
900	—	101	—	13.5
1000	—	170	—	20.5
1100	—	—	—	30
1200	—	—	—	53
1300	—	—	—	65

Mit der Temperatur und dem Druck wächst die Ausflußgeschwindigkeit sehr schnell an. Bei noch höheren Drucken erfolgt das Schmelzen des Eises, das sich dadurch kundgibt, daß das Ende des drückenden Hebels sich mit nicht mehr meßbarer Geschwindig-

[1] *Ann. d. Phys.* 7, 198 (1902).

Digitized by Google

keit senkt, sondern herabstürzt, und hart auf seine Unterlage schlägt. In der folgenden Tabelle sind die betreffenden Temperaturen des Hebelsturzes verzeichnet.

t^0	Druck, bei dem der Hebelsturz eintrat, in kg pro 1 qcm	Höchster Druck, bei dem noch eine stationäre Geschwindigkeit gemessen wurde	Schmelzdruck [1] in kg pro 1 qcm	Δ
− 5.7	665	642	678	+ 13
− 10.7	1130	1116	1225	+ 95
− 15.7	1729	1611	1681	− 14
− 21.7	2100	2000	2170	+ 70
− 27.6	2240	2220	—	—

Man kann sagen, daß innerhalb der Messungsfehler die Drucke, bei denen der Hebelsturz oder das Schmelzen des Eises erfolgt, mit den Schmelzdrucken, den Gleichgewichtsdrucken, zusammenfallen.

Würde noch eine zweite Schmelzkurve existieren, die das Schmelzen angibt für den Fall, daß das Wasser frei abfließen kann, so wäre nach der Formel von Poynting zu erwarten, daß dieses Schmelzen bei −10.7° bei 118 kg/cm² und bei −21.7° bei 230 kg/cm² eintritt. In diesen Punkten zeigen aber die Isothermen der Ausflußgeschwindigkeiten[2], die in Fig. 100 durch Pfeile bezeichnet sind, durchaus keinen plötzlichen Anstieg, das Schmelzen tritt erst ein, wenn der Druck die Schmelzkurve überschreitet.

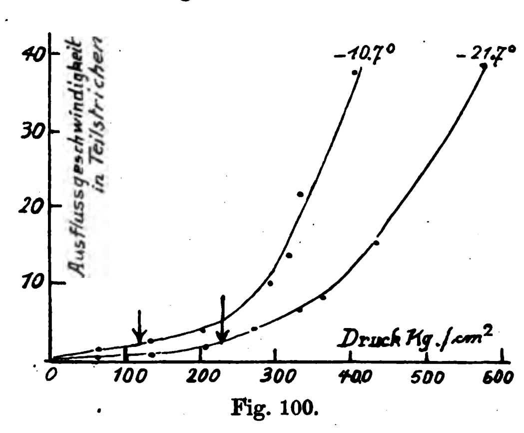


Fig. 100.

[1] *Ann. d. Phys.* 2, 1 (1900).

[2] Diese Ausflußgeschwindigkeiten wurden mit einem Druckstift bestimmt, der in Fig. 99 neben der Hauptfigur abgebildet ist; der Querschnitt der ringförmigen Ausflußöffnung betrug 0.0389 cm², war also fast dreimal so groß, wie der bei den Versuchen der Tabelle auf S. 199.

Digitized by Google

Die Frage nach dem Fließen des Gletschereises hat H. v. Helmholtz[1] sehr vorsichtig beantwortet. Er setzt voraus, daß die Temperatur des Gletschereises der Alpen nicht wesentlich unter 0° sinkt. Dann ist eine relativ geringe Erhöhung des Druckes schon hinreichend, um das gepreßte Eis zum Schmelzen zu bringen, und das abgedrückte Wasser, dessen Temperatur ein wenig niedriger als 0° sein muß, würde an Stellen geringeren Druckes ein wenig Eis absetzen können. Aus den angeführten Messungen der Ausflußgeschwindigkeiten des Eises geht hervor, daß das Eis auch im Zustandsfelde, in dem es stabil ist, und zwar auch bei relativ tiefen Temperaturen zum Fließen befähigt ist. Dementsprechend ist für warme und kalte, arktische, Gletscher bei gleichem Gefälle nur ein Unterschied in der Geschwindigkeit ihres Fließens zu erwarten.

Zur Deutung der Wirkung eines ungleichförmigen Druckes auf Gesteine wird sogar noch in den letzten Jahren immer wieder auf die Formel von Poynting und die mit ihr verknüpften unzulässigen Vorstellungen hingewiesen. Allerdings trifft man hier auch manchmal bemerkenswerte richtige Einwände gegen diese Anschauungen. Bekanntlich zerfällt der Carnallit $MgCl_2$, KCl, $6H_2O$ beim Schmelzen in KCl und eine Flüssigkeit. Bei der Deformation von Carnallit unter ungleichförmigem Druck sollten, wenn ein partielles Schmelzen eingetreten wäre, mindestens Spuren von KCl-Bildung nachzuweisen sein. F. Rinne[2] weist ausdrücklich darauf hin, daß solche nicht zu erkennen sind. Auf andere ähnliche Fälle, in denen nach Einwirkung eines ungleichförmigen Druckes nicht die Produkte des Schmelzens auftreten, machte H. E. Boeke[3] aufmerksam.

2. Die Rekristallisation.

Durch Kaltbearbeitung eines Metallstückes bilden sich in ihm Lamellentrümmer und bei hinreichender Erhöhung der Temperatur entstehen an ihren Grenzen sehr kleine neue Kristallite, die sich vergrößern, bis zum Schluß des Vorgangs das ganze Metallstück aus Körnern besteht. Mit der Struktur ändern sich auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Stückes. Dieser Vorgang wird in der Metallkunde als Rekristallisation bezeichnet.[4] Aller-

[1] *Populär wissenschaftl. Vorträge.* 1865. S. 117, 129.
[2] v. Koenen, *Festschr.* Stuttgart 1907. 369.
[3] *Grundl. d. phys.-chem. Petrographie.* 1915. S. 26—30.
[4] G. Tammann, *Lehrbuch der Metallographie.* 2. Aufl. 1921. S. 82.

Digitized by Google

dings vereinigen sich auch die Pulver amorph-glasiger Körper und die Tröpfchen von Flüssigkeiten zu größeren Massen, aber es besteht zwischen dem Zusammenbacken oder der Vereinigung isotroper Partikel und der anisotroper ein Unterschied sowohl zu Beginn der Vereinigung, als auch bezüglich der Struktur des Endprodukts. Zu Beginn der Vereinigung anisotroper Trümmerstücke bilden sich, wie beim Eisen[1] und Kupfer[2] erwiesen wurde, sehr kleine neue Körner an der Grenze der Trümmer, während bei der Vereinigung amorpher Trümmer nur eine Vereinigung zweier oder mehrerer Körner zu einem größeren Korn beobachtet wurde. Das Endprodukt der Rekristallisation ist ein Kristallitenkonglomerat, dessen Kristallite voneinander durch gröbere oder feinere Lamellen von Zwischensubstanz, bestehend aus nicht isomorphen Beimengungen, oder Hohlräumen getrennt sind, während die Vereinigung von isotropen Flächen derselben Zusammensetzung zu einer physikalisch homogenen Masse führt.

Der Vorgang der Rekristallisation spielt bei manchen geologischen Vorgängen, der Bildung von Gletschern, der Marmorisierung von Kalksteinen und der Bildung der kristallinen Schiefer eine hervorragende Rolle. Aber auch in der Technik ist dieser Vorgang nicht nur für die Metallkunde von Bedeutung, sondern auch in der Keramik ist die Rekristallisation ein beachtenswerter Vorgang. Auf diesen so verschiedenen Gebieten, deren Bearbeiter kaum in Beziehungen zueinander stehen, sind so manche wertvolle Beobachtungen gemacht worden, die den Bearbeitern eines anderen Teilgebietes unbekannt geblieben sind.

Bei der Zerteilung eines Kristalls wird ein Teil der aufgewandten Arbeit in Wärme verwandelt, ein anderer bleibt in dem Zerteilungsprodukt stecken und vermehrt den Energieinhalt. Das Zerteilungsprodukt wird dementsprechend ein größeres thermodynamisches Potential als der ursprünglich unzerteilte Kristall haben, und dementsprechend wird die Tendenz im Zerteilungsprodukt bestehen, in einen einheitlichen Kristall überzugehen. Daher wird in einem Kristallitenkonglomerat ebenfalls die Tendenz bestehen, sich in einen Kristall umzuwandeln. Darüber aber, wie sich dieser Vorgang im speziellen vollzieht, welche Bedingungen für seinen Eintritt erfüllt sein müssen, darüber kann die thermodynamische Untersuchung nichts ergeben, da sie nur die Stabilität des Anfangs- und End-

[1] Chappel, *Ferrum* **13**, 6 (1915).
[2] Rassow u. Velde, *Z. f. Metallkunde* **12**, 369 (1920).

Digitized by Google

produkts miteinander vergleichen kann. Speziellere Vorstellungen über den fraglichen Vorgang sind nur auf atomistischem Boden zu gewinnen.

a) *Die Grundbedingungen.*

Zwei Kristalle aus demselben Stoff, die sich berühren, sind im allgemeinen nicht miteinander im Gleichgewicht, wenn an ihrer Berührungsebene dem Wesen des Gitteraufbaues nicht genügt ist. Denkt man sich zwei Kristalle aus demselben chemisch homogenen Stoff so aufeinander gelegt, daß die kristallographisch gleichwertigen Netzebenen des einen Kristalls die Fortsetzungen der entsprechenden Netzebenen des andern Kristalls sind, so werden beide Kristalle sofort einen bilden, da dann an der Berührungsebene dieselben Kräfte wirken werden, die im Kristall auf einer der Berührungsebene parallelen Ebene das Gitter zusammenhalten. Findet die Berührung in anderer Weise statt, indem auf der Berührungsebene sich die Netzebenen beider Kristalle schneiden, so werden im allgemeinen auf der Berührungsfläche die Kraftfelder ganz andere sein, als im Innern des Kristalls. Solange aber die Moleküle nur um Raumgitterpunkte schwingen und diese nicht verlassen, braucht eine Umgruppierung der Moleküle an der Berührungsebene nicht stattzufinden. Wenn aber bei erhöhter Temperatur ein Platzwechsel der Moleküle beginnt, dann muß entsprechend dem ganz andersartigen Kraftfelde an der Berührungsfläche eine Umgruppierung der Moleküle eintreten, die bestrebt sein werden, ein neues Raumgitter zu bilden. Es müßte also an der Berührungsebene eine Schicht mittlerer Orientierung, ein dritter Kristall entstehen, dessen beide Berührungsebenen mit den beiden ursprünglichen sich in diese hineinbewegen. Es ist eine Aufgabe der Kristallographie, die Orientierung des neu entstehenden Kristalls in Abhängigkeit von der der beiden ursprünglichen festzustellen und die Geschwindigkeit der Neubildung, die Bewegung der beiden neuen Grenzebenen in Abhängigkeit von der ursprünglichen Orientierung jedes der beiden Kristalle zu ermitteln. Allerdings ist die Lösung dieser Aufgabe keine leichte. Hierzu käme die Ermittlung der Abhängigkeit der linearen Rekristallisationsgeschwindigkeit von der Temperatur und dem Druck.

Bisher ist über diese Fragen nur wenig bekannt. Bei Metallen ist beobachtet worden, daß nach geringen Deformationen Verschiebungen der Kristallitengrenzen eintreten, während nach

Digitized by Google

stärkeren Deformationen viele Neubildungen, sehr kleine Kristallite vorkommen. Eine Folge hiervon ist, daß nach schwachen Deformationen das neugebildete Korn größer wird als das ursprüngliche, während es nach starken Deformationen kleiner bleibt als das ursprüngliche Korn.

Der Satz, den wir an die Spitze unserer Betrachtungen stellten, besagt, daß im allgemeinen zwei sich in beliebiger Weise berührende Kristalle miteinander nicht im Gleichgewicht sind. Die Folge hiervon ist, daß sich an der Berührungsebene ein dritter Kristall bildet. Eine Einschränkung der Berührungsbedingung ergibt sich aus der Beobachtung von Zwillingskristallen. In einem Zwillingskristall berühren sich zwei Kristalle in einer bestimmten Ebene, der Zwillingsebene. Da während des Wachsens des Zwillings die Zwillingsebene als Berührungsebene bestehen bleibt, so ist daraus zu schließen, daß bei Berührung zweier Kristalle auf einer Zwillingsebene ein Gleichgewicht zwischen beiden besteht. Es ist eine Aufgabe der Kristallographie, die Lage dieser Zwillingsebenen für die Kristalle verschiedener Stoffe zu ermitteln. Bei der Bildung von Kristallen aus Flüssigkeiten sind die Bedingungen für die Zwillingsbildung nicht günstig, da hier eine Berührung der Kristalle im allgemeinen selten eintritt. Dagegen tritt Zwillingsbildung bei der Rekristallisation von Kristallitentrümmern bei enger Berührung derselben sehr häufig ein. Hier tritt Umgruppierung verschieden orientierter Raumgitter so lange ein, bis dieselben entweder auf bestimmten Zwillingsebenen aneinander stoßen, oder durch Zwischensubstanz voneinander getrennt sind.

Der Einfluß der Orientierung zweier sich berührender Kristalle auf die Art ihrer Vereinigung ist am Eise von A. Heim[1] näher untersucht worden. Aus einer klaren, kristallographisch einheitlichen Platte von See-Eis wurden Würfel geschnitten, in verschiedener Orientierung zueinander aufeinandergelegt und mit je 1 kg belastet. (Leider ist die Größe der Würfelebenen nicht angegeben.) Nachdem die in dieser Weise leicht zusammengepreßten Würfel bei 0—4° 22 Stunden gestanden hatten, wurden sie zwischen die Backen einer Presse in der Weise gebracht, daß die erkennbare Vereinigungsebene parallel der Druckrichtung stand.

Bei langsamer Druckerhöhung erwiesen sich alle Würfelpaare, welche kristallographisch einander parallel gestellt waren, gleich-

[1] A. Heim, *Handbuch d. Gletscherkunde.* Stuttgart 1885. S. 230.

Digitized by Google

gültig welche Richtung die Berührungsebene zur Kristallachse hatte, zu einem Stück verwachsen. Risse, die bei der Pressung zahlreich auftraten, liefen nie längs der Vereinigungsebene, sondern durchzogen sie, auch wenn sie unter ganz spitzen Winkeln die Vereinigungsebene trafen. Alle Würfelpaare, deren Hauptachsen einander nicht parallel lagen, schienen zuerst ebenfalls zusammengebacken, beim Pressen aber brachen sie bald und zwar immer auf der Vereinigungsebene auseinander.

Das Aussehen des Bruchs auf der Vereinigungsebene bei Parallelstellung beider Eiskristalle war muschelig, während die Bruchfläche auf der Vereinigungsebene bei nicht parallelen Stellungen beider Kristalle mit zahlreichen ineinander passenden Unebenheiten bedeckt war. Offenbar haben sich hier neue Körner gebildet.

Die Resultate dieser Versuche entsprechen in allen Punkten den Folgerungen aus dem Grundprinzip der Rekristallisation. Die gute Vereinigung der gleich orientierten Würfelpaare ist zu erwarten. Die Bildung von Körnern auf der Vereinigungsebene bei ungleicher Orientierung der Würfel ist zum Teil auf Unebenheiten der sich berührenden Ebenen, zum Teil auf Trennung der von kleinen Bezirken der Berührungsebene sich verbreitenden Neubildungen durch Salzlösung zurückzuführen.

b) *Die Beziehung der Zerteilungsarbeit zur Erhöhung des Dampfdruckes und Erniedrigung des Schmelzpunktes.*

Zur Deutung der Rekristallisation hat man sich darauf berufen, daß über einer Flüssigkeit der Dampfdruck mit abnehmendem Krümmungsradius wächst, daß also kleine Tropfen einen größeren Dampfdruck als größere haben, und diesen Satz hat man einfach auf kleinere und größere Kristalle übertragen. Dagegen ist daran zu erinnern, daß auch kleine Kristalle in Temperaturgebieten, in denen ihre Form nicht durch die Oberflächenspannung bestimmt wird, von Ebenen begrenzt werden, daß also jene Analogie zu keiner Differenz der Dampfdrucke kleiner und großer Kristalle führt.

Es kommt offenbar auf die Zerteilungsarbeit an, die an einem größeren Kristall zu leisten ist, um ihn in eine Reihe kleinerer zu teilen. Unter dieser ist die Erhöhung des Energieinhaltes und damit des thermodynamischen Potentials beim isothermen Prozeß zu verstehen, und sucht man nach einer Beziehung dieser Arbeit zur Änderung des Dampfdruckes, so muß die Zerteilungsarbeit eine bestimmte sein. Beispielsweise ließe sich eine solche Beziehung

Digitized by Google

für die Zerteilungsarbeit beim Pulvern eines Kristalls gar nicht angeben, da hier die Zerteilungsarbeit von Korn zu Korn und an verschiedenen Stellen ein und desselben Korns eine ganz verschiedene ist.

Zu einer Beziehung zwischen der Zerteilungsarbeit und den Dampfdrucken des unzerteilten Kristalls p_0 und des zerteilten p gelangt man durch Vollziehung folgenden Kreisprozesses. Bei der Temperatur T_0 wird der Kristall zerteilt, wobei pro Mol die Arbeit A zu leisten ist; darauf wird die zerteilte Masse verdampft und der Druck des Dampfes von p auf p_0 verkleinert, wobei die Arbeit $R T_0 \ln p/p_0$ gewonnen wird; schließlich wird der Dampf zu einem unzerteilten Kristall kondensiert. Da bei diesem isothermen Kreisprozeß die Summe der Arbeiten gleich Null ist, so gilt:

$$A = R T_0 \ln \frac{p}{p_0} \quad \text{oder} \quad \frac{A}{R T_0} = \frac{p - p_0}{p_0} . \tag{1}$$

Für die Beziehung der Zerteilungsarbeit zur Schmelzpunktserniedrigung $T_0 - T$ infolge der Zerteilung ergibt sich[1]:

$$A = (T_0 - T) \frac{R_p}{T_0} , \tag{2}$$

wo R_p die molare Schmelzwärme bezeichnet.

Diese Gleichung findet nur auf den Fall Anwendung, daß die Schmelze ihrerseits nicht fein zerteilt ist. Andernfalls ist die Zerteilungsarbeit A' für die Schmelze mit zu berücksichtigen. Die Gleichung (2) geht dann über in:

$$A - A' = (T_0 - T) \frac{R_p}{T_0} . \tag{2'}$$

Die Erniedrigung des normalen Schmelzpunktes T_0 infolge einer bestimmten Zerteilung eines Kristalls ist von F. Meißner[2] nach einer vom Verfasser angegebenen Methode bestimmt worden.

Diese Methode besteht darin, daß eine Schmelze zwischen einer Metallplatte und einer Zylinderlinse zur Kristallisation gebracht wird und dann in dieser Vorrichtung ein Temperaturgefälle in der Weise erzeugt wird, daß die Isothermen senkrecht die Linie minimaler Dicke der Kristallfädenschicht schneiden. Im stationären Zustande ist dann die Grenze zwischen der flüssigen und kristallisierten Schicht nicht eine gerade Linie wie die Isothermen, sondern zeigt eine Ausbuchtung nach tieferen Temperaturen, weil die dünneren

[1] *Z. anorg. u. allg. Chem.* **110**, 167 (1920).
[2] *Z. anorg. u. allg. Chem.* **110**, 169 (1920).

Digitized by Google

Kristallfäden einen tieferen Schmelzpunkt als die dickeren haben. Da die Dicke der Schicht und die Temperaturen an der Grenze: flüssig-kristallisiert, bestimmbar sind, so kann für bestimmte Dicken die zugehörige Schmelzpunkterniedrigung gefunden und aus dieser die Zerteilungsarbeit berechnet werden. Aus dieser ist auch die relative Dampfdruckerniedrigung durch Division der Gleichungen (1) und (2') ableitbar. Es ist nämlich:

$$\frac{p - p_0}{p_0} = \frac{T_0 - T}{T_0} \frac{R_p}{R T_0} \frac{A}{A - A'} .$$

Bei jener Art der Zerteilung ergab sich bei Azobenzol, dem Stoff mit dem größten Einfluß der Zerteilung auf den Schmelzpunkt, für einen Kristallfaden von der Dicke 0.8 μ eine Schmelzpunkterniedrigung von 0.355°, also $\frac{T_0 - T}{T_0} = \frac{0.355}{342} = 0.001$, woraus für $\frac{p - p_0}{p_0}$ der Wert $0.0078 \frac{A}{A - A'}$ folgt.

Wenn beispielsweise $A = 2A'$ ist, so wird $\frac{p - p_0}{p_0} = 0.016$.

Zu betonen ist, daß die gefundenen Werte nur für die beschriebene Art der Zerteilung gelten. Könnte man die untersuchten Stoffe als Kristalle in anderer Weise zerteilen, beispielsweise durch Spaltung oder Walzen, so würden sich wahrscheinlich erheblich größere Schmelzpunkterniedrigungen und dementsprechend auch größere Zerteilungsarbeiten ergeben.

Nach dieser Ableitung der Beziehung zwischen der Zerteilungsarbeit und den Änderungen des Schmelzpunkts und des Dampfdrucks, die sich nicht mit einer unbestimmten Analogie zwischen diesen Einflüssen und den erwähnten Beziehungen aus der Kapillaritätslehre der Flüssigkeiten zufrieden gibt, können wir uns die Frage vorlegen, ob die Annahme einer intermediären Destillation hinreicht, um beobachtete Werte der Rekristallisationsgeschwindigkeit zu deuten.

c) *Die intermediäre Destillation zwischen großen und kleinen Kristallen.*

Die intermediäre Destillation des Stoffes aus kleinen in größere Kristalle reicht zur Deutung der Rekristallisationsgeschwindigkeit nicht hin. Man hat die Rekristallisation früher als eine intermediäre Destillation aufgefaßt, sich aber nicht Rechenschaft zu geben versucht, ob die Geschwindigkeit des Wachstums der größeren auf Kosten der kleineren Trümmerstücke den bei einem solchen Destillations-

Digitized by Google

prozeß zu erwartenden treibenden Kräften entspricht. Im folgenden wollen wir das nachzuholen suchen.

Die lebendige Kraft des durch intermediäre Destillation getriebenen Dampfstromes von den Ebenen einer Reihe sehr kleiner dichtgedrängter Kristalle, die von der Ebene eines großen alle denselben Abstand haben, ist gleich der Arbeit, welche die Differenz der Dampfdrucke, die über einer kleinen Kristallebene und einer großen besteht, zu leisten vermag:

$$\frac{m\,\varphi^2}{2} = m\,\Delta p \cdot v\,.$$

Die Geschwindigkeit φ des Dampfstromes ist gleich dem Wege des Dampfstromes $\Delta\, s$, dividiert durch die Zeit $\Delta\, z$, in der die Masse m von der kleinen in die große Kristallebene destilliert, multipliziert mit dem Verhältnis der spezifischen Volumen des Dampfes V und des Kristalls v, also

$$\varphi = \frac{\Delta\, s}{\Delta\, z}\,\frac{V}{v}\,.$$

Setzt man das Molekulargewicht des Stoffes gleich 100, den Dampfdruck der Kristalle gleich 0.76 mm und $v = 1$, so ist $V/v = 224000$.

Verschiebt sich die sichtbare Grenze zwischen beiden Kristallen, in 10 Sekunden um 0.01 cm (was einem Massentransport von 0.1 g pro 1 cm² entspricht), so ist:

$$\varphi = 0.001 \cdot 224\,000 = 224\,\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$$

und

$$\frac{\varphi^2}{2\,v} = \Delta p = \frac{224^2}{2} = 25\,100\,\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}^2} = 0.025\ \text{Atm.}$$

Die angenommene Verschiebung der sichtbaren Grenze zwischen den kleinen Kristallen und dem großen von 0.001 cm pro Sekunde ist noch lange nicht die maximale Rekristallisationsgeschwindigkeit, immerhin erfordert sie bei isothermer Destillation eine Differenz der Dampfdrucke über dem kleinen und dem großen Kristall von 0.025 Atm., während der Dampfdruck selbst nur 0.001 Atm. beträgt und jene Differenz 0.048 des Dampfdruckes bei einer Korngröße der kleinen Kristalle von 0.0001 cm nicht übersteigen wird. Der bezeichnete Wert der Rekristallisationsgeschwindigkeit könnte also nur durch einen Destillationsstrom bewirkt werden, der 500 mal schneller fließt als ein Dampfstrom, der sich unter dem Einfluß der Dampfdruckdifferenz zwischen kleineren Kristallen (0.0001 cm)

Digitized by Google

und einem großen bewegt. Diese Differenz kann also nur eine sehr langsame Rekristallisation bewirken.

Außerdem lehrt die Erfahrung, daß eine merkliche Differenz zwischen den Schmelzpunkten eines großen und kleinen Kristalls erst unterhalb der Korngröße von 0.0002 cm besteht. Dementsprechend muß auch die Differenz der Dampfdrucke eines kleinen und eines großen Kristalls erst von jener Korngröße des kleineren an einen merklichen Wert annehmen, und durch intermediäre Destillation können nur größere Kristalle wachsen, die von kleineren umgeben sind, deren Korngröße unterhalb 0.0001 cm liegt. Man sieht, daß die intermediäre Destillation nur eine sehr untergeordnete Rolle beim Prozeß der Rekristallisation spielen kann, daß also andere Ursachen diesen Vorgang veranlassen müssen. Eine solche ergab sich, wie wir sahen, aus dem Raumgitterbau der Kristalle.

d) *Der Einfluß der Zerteilung auf die Löslichkeit.*

Denselben Kreisprozeß, den wir zur Ableitung der Beziehung zwischen der Zerteilungsarbeit und der durch sie bedingten Erhöhung des Dampfdruckes ausführten, können wir auch zur Ableitung der Beziehung zwischen der Zerteilungsarbeit und der durch sie bewirkten Löslichkeitserhöhung benutzen. Es ergibt sich dann:

$$A = R\,T_0 \frac{l - l_0}{l}\,, \tag{3}$$

wo l_0 die Löslichkeit des unzerteilten und l die des zerteilten Kristalls bedeutet.

Vergleicht man die Formeln (1) und (3), so ergibt sich, daß bei gleicher Zerteilungsarbeit die relative Dampfdruckerhöhung gleich der relativen Löslichkeitserhöhung ist.

$$\frac{p - p_0}{p_0} = \frac{l - l_0}{l_0}. \tag{4}$$

Über die Löslichkeitserhöhung durch Verkleinerung des Korns liegen Bestimmungen von W. Ostwald[1] und von Hullet[2] vor. Für die mit fein zerriebenem Gips geschüttelte Lösung fand Hullet bei einer mittleren Korngröße von 0,2 μ ein Leitvermögen von 0.00252, das mit der Zeit auf den Wert 0.00221 bei einer Korngröße von 2 μ zurückging. Die relative Löslichkeitserhöhung $\frac{l - l_0}{l_0}$ ergibt sich zu 0.19. Einen noch größeren Wert fand er für $BaSO_4$,

[1] *Z. phys. Chem.* **34**, 495 (1910).

[2] *Z. phys. Chem.* **37**, 385 (1901) u. **47**, 356 (1903).

Digitized by Google

nämlich 0.49, und für Quecksilberoxyd sogar den Wert von 2.0. All diese Werte sind viel größer als der für Azobenzol aus der Erniedrigung seines Schmelzpunktes infolge seiner Zerteilung bis zur Dicke von 0,8 μ abgeleitete Wert $\frac{p - p_0}{p_0} = 0.048$. Wenn auch die Korngröße der von Hullet untersuchten Stoffe und die Zerteilungsenergie eine ziemlich verschiedene sein könnte, so ist es doch auffallend, daß Hullet 4- bis 40fach größere Werte fand, als die, welche sich für Azobenzol ergaben.

Der Grund dieser Abweichung kann darin gesucht werden, daß die Zerteilungsarbeit in sehr hohem Maße von der Art der Zerteilung abhängt. Die Art der Zerteilung beim Azobenzol besteht in der Erzeugung sehr flacher Kristallfäden durch den Vorgang der Kristallisation und der hierbei gebildete Kristall wird nach seiner Bildung nicht weiter beansprucht. Dagegen ist das Pulvern in einer Reibschale vielleicht die stärkste Art der Kaltbearbeitung, der ein Körper unterworfen werden kann. Bei der Kaltbearbeitung von Metallen ändern sich nicht nur ihre physikalischen Eigenschaften, sondern auch ihr chemisches Verhalten wird beeinflußt. Besonders stark tritt das hervor bei metallischen Mischkristallen, deren Zusammensetzung nahe an der Einwirkungsgrenze des betreffenden Agens liegt.[1] Dieser Einfluß der Kaltbearbeitung auf das chemische Verhalten nicht metallischer Stoffe ist bisher nicht bekannt geworden. Man darf aber vermuten, daß er nicht unerheblich ist und sich auch bei der Löslichkeit äußern wird.

Um den Einfluß der Zerteilungsarbeit ohne die Wirkung der Kaltbearbeitung an fertigen Kristallen zu bestimmen, müßte man die Löslichkeit unverletzter kleiner, aus ihren übersättigten Lösungen gebildeter Kristalle bestimmen und mit der größerer unverletzter Kristalle vergleichen.

Eine zweite Methode zur Unterscheidung des Einflusses der Kaltbearbeitung von dem der Zerteilung ohne Kaltbearbeitung beruht auf der Möglichkeit, das kaltbearbeitete Pulver so hoch zu erhitzen, daß sich seine durch Kaltbearbeitung veränderten ursprünglichen Eigenschaften wieder herstellen. Wenn sich hierbei die Korngröße des Pulvers durch Zusammenbacken der Teilchen nicht ändert, so würde die Differenz der Löslichkeiten des nicht erhitzten und des erhitzten Pulvers die Änderung der Löslichkeit infolge der Kaltbearbeitung angeben.

---

[1] *Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung.* Leipzig 1919. S. 171—181.

Digitized by Google

Es liegt also die Möglichkeit vor, den Einfluß der Kaltbearbeitung und den der Korngröße auf die Löslichkeit voneinander zu trennen.

e) *Die Vergrößerung ultramikroskopischer Teilchen von Ag und Au unter Wasser.*

Eine solche Vergrößerung ist mehrfach beobachtet worden[1] und man scheint geneigt zu sein, diese Vergrößerung darauf zurückzuführen, daß kleineren Teilchen eine größere Löslichkeit zukommt als größeren. Es wäre zu zeigen, daß der durch diese Differenz getriebene Diffusionsstrom bei der sehr geringen Löslichkeit von Ag oder Au in Wasser hinreicht, die beobachtete Vergrößerung zu bewirken. Hierzu fehlen aber die Unterlagen. Es ist nicht wahrscheinlich, daß die Hauptgründe der Vergrößerung in der Löslichkeitsdifferenz zu suchen sind, sondern es könnten sehr wohl in erster Linie die zu beschreibenden Verhältnisse in Frage kommen.

Die Vergrößerung von ultramikroskopischen Ag- und Au-Teilchen, deren Raumgitter nach Scherrer mit dem des kompakten Ag oder Au identisch sind, in Ag- oder Au-haltigen Lösungen ist bekannt. Aber auch in Ag- oder Au-Solen, welche kein echt gelöstes Ag oder Au enthalten, wird das Anwachsen der ultramikroskopischen Teilchen zu mikroskopischen Dendriten besonders bei Ag häufig beobachtet, während im kompakten Ag bei derselben Temperatur, 20°, und in derselben Zeit keine Anzeichen einer beginnenden Rekristallisation bemerkt wurden. Der Eintritt der Kornvergrößerung wird hier am ehesten an einer Abnahme des elektrischen Widerstands erkannt. Dieser Unterschied ist wohl vor allem auf die Beweglichkeit der im Wasser verteilten Ag-Teilchen zurückzuführen, die lebhafte Molekularbewegung zeigen. Während die Teilchen im harten Ag-Draht in für die Vereinigung ungünstigen Lagen einander berühren, wird durch die Beweglichkeit der Ag-Teilchen unter Wasser ihre Vereinigung außerordentlich begünstigt, die stattfinden wird, wenn sich zwei Teilchen so treffen, daß gleichwertige Netzebenen in eine Ebene fallen. Eine weitere Begünstigung der Vereinigung würde bewirkt werden durch die Möglichkeit einer Drehung der Teilchen, die bei ihrem Zusammentreffen zu einer gleichen Orientierung führen könnte. Auch in diesem Falle bewirken die Kohäsionskräfte des Gitters, die an den Oberflächen der Teilchen frei sind, die Vereinigung zweier Teilchen;

[1] R. Zsigmondy, *Kolloidchemie* 1912. S. 131.

Digitized by Google

Die Begünstigung der Rekristallisation durch Beweglichkeit der Kristallite demonstriert folgender Versuch. Erwärmt man trocknes Silberpulver, das durch einen rotierenden Rührer in ständiger Bewegung erhalten wird, so tritt bei 104—106° das Zusammenbacken des Pulvers ein, wobei der Rührer sich aus der Masse hebt.

f) Der Reifungsprozeß in Bromsilberemulsion.

Bei der Herstellung von Bromsilber-Gelatine-Platten wird die Suspension von AgBr, die beim Fällen von $AgNO_3$ mit KBr entsteht, nach Zusatz geringer Gelatinemengen erwärmt, und nach der hierbei eintretenden Kornvergrößerung werden weitere Mengen Gelatine zugesetzt. Die gefällten Teilchen von AgBr sind aller Wahrscheinlichkeit nach anisotrop. Denn für frisch gefälltes AgJ konnte gezeigt werden, daß ihm der Umwandlungspunkt des AgJ bei 141° und $p = 1$ kg/cm² zukommt, der für die aus der Schmelze entstandenen Kristalle charakteristisch ist. Die $p\,t$-Kurven beider Präparate waren identisch.[1] Eder[2] beobachtete bei 5tägigem Reifen der Ag Br-Emulsion eine Kornvergrößerung von 0.0008—0.003 mm. Diese Beobachtungen sind von K. Schaum[3] bestätigt worden. Da die kleinen AgBr-Kriställchen in lebhafter Bewegung sind, so liegt die Möglichkeit ihrer Vereinigung bei günstigen Zusammenstößen vor, wodurch ein Korn verzweigter, lockerer Struktur entsteht.

g) *Über die Rekristallisation von Kohlenstoffverbindungen.*

Die metallischen Körper sind dadurch ausgezeichnet, daß bei ihnen die Rekristallisation schon bei Temperaturen eintritt, bei denen sie noch keinen merklichen Dampfdruck zeigen. Die Temperatur des Beginns deutlicher Rekristallisation liegt beim Cu bei 200°, beim Ag und Au liegt sie etwas tiefer, nämlich bei 150°. Den Beginn einer merklichen Destillation im Hochvakuum fand F. Krafft beim Cu bei 1315°, beim Ag bei 1200° und beim Au bei 1375°. Demnach ist bei diesen Metallen der Platzwechsel der Metallatome in ihren Gittern schon 1000° unterhalb der Temperatur eines merklichen Dampfdruckes recht lebhaft. Bei nichtmetallischen Stoffen, besonders bei denen, deren Moleküle komplizierter gebaut sind, ist

[1] *Z. phys. Chem.* 75, 740 (1911).
[2] Eders *Handbuch* 3, 56 u. 101 (1902).
[3] Schaum, *Physik. Z.* 4, 4 u. 40 (1902).

Digitized by Google

dieser Unterschied bestimmt viel geringer und bei einer Reihe von Kohlenstoffverbindungen tritt eine schnellere Rekristallisation erst bei Temperaturen ein, bei denen eine recht merkliche Sublimation stattfindet.

Durchmustert man eine Sammlung von Präparaten organischer Stoffe, so bemerkt man, daß sich ein Teil derselben auch nach jahrzehntelanger Aufbewahrung bei ziemlich wechselnder Temperatur in Form miteinander nicht zusammenhängender Kristalle erhalten hat oder daß der Zusammenhang der einzelnen Kristalle nur ein sehr lockerer ist, während bei einem kleineren Teil die Kristalle so fest miteinander vereinigt sind, daß sie nur durch starkes Klopfen voneinander getrennt werden können, oder schließlich, daß, obwohl eine Mutterlauge zwischen ihnen nicht erkennbar ist, sie sich zu einem festen Klumpen vereinigt haben.

Allerdings ist damit noch nicht bewiesen, daß die einzelnen Kristalle sich nur infolge ihrer Berührung untereinander vereinigt haben, denn da das Vorhandensein wenn auch nur sehr geringer Mengen von Mutterlauge nur bei besonders sorgfältig gereinigten Präparaten unwahrscheinlich ist, so könnten sich auch durch die Rekristallisation infolge von Temperaturschwankungen aus dünnen Schichten von Mutterlauge Brücken zwischen den einzelnen Kristallen gebildet haben, die ihren Zusammenhang bewirken.

Präparate, deren Kristalle zusammenbacken, zeigen in der Regel, wenn auch nicht bei gewöhnlicher Temperatur, so doch in der Nähe ihres Schmelzpunktes schnelle Rekristallisation. Um diese nachzuweisen, kann man sich folgender Verfahren bedienen. Die zerkleinerten Kristalle werden in einem Glasrohr unter beständigem Rühren erwärmt und die Temperatur beobachtet, bei der das Pulver zusammenzubacken beginnt. Zur Beobachtung der Bildung eines neuen Korns kann man sich möglichst dünne Preßstücke aus den ursprünglichen Kristallen herstellen und diese dann unter dem Mikroskop untersuchen. Allerdings ist die Dicke dieser Preßstücke auch unter sonst günstigen Umständen selten unter 0.5 mm zu bringen. Dadurch werden die Bilder recht unscharf und feinere Einzelheiten des Vorgangs sind nicht zu erkennen, wie z. B. die beim Eisen und Kupfer beobachtete Bildung sehr kleiner Kristallite an der Grenze größerer Trümmer.

Stoffe, die schon bei Zimmertemperatur schnell ein neues Korn bilden, sind: Pinenchlorhydrat, Kampfer, Phenol und Dichlorbenzol. Benzoesäure zeigt erst bei 90° schnellere Bildung des neuen Korns.

Digitized by Google

Gleich nach Herstellung des Preßstückes ist im durchfallenden Licht eine regelmäßige Struktur nicht zu erkennen, aber schon nach wenigen Minuten erscheint eine polyedrische Zeichnung auf der Oberfläche der Preßstücke. Die von feinen Linien umgrenzten Oberflächen der Körner haben einen mittleren Durchmesser von 0.005 bis 0.03 mm. Bei erhöhter Temperatur wachsen von diesen kleinen Körnern besonders beim Phenol (Schp. 43°) und bei p-Dichlorbenzol (Schp. 52.7°) einzelne schnell zu Riesenkörnern von einigen 0.1 mm Durchmesser an. Die zu beobachtenden Erscheinungen sind außerordentlich mannigfach, ihre genauere Beobachtung und Beschreibung müßte einem Mikroskopiker viel Freude machen, doch soll hier nicht auf Einzelheiten eingegangen werden. Nur auf einen Punkt soll noch hingewiesen werden. Eine Gesetzmäßigkeit der Art, daß für die Vereinigung zweier Kristallite ihre Größenbeziehung maßgebend ist, konnte nicht erkannt werden. Beispielsweise hielt sich ein kleiner Kristallit zwischen drei größeren unverändert, während die Grenzlinie zwischen zwei der größeren verschwand.

h) *Das Gletscherkorn.*

Aus den feinen Schneekriställchen entsteht durch den Druck ihres Eigengewichtes bei großen Dicken der Schneeschicht das körnige Schnee-Eis und aus diesem das klare Gletschereis, dessen Körner im Laufe von Jahren sehr verschieden wachsen. Am untersten Ende des Gletschers ist infolgedessen schließlich das Korn sehr verschieden. Es finden sich im alten Gletschereise neben Körnern von Stecknadel- und Nußgröße auch Riesenkörner von 10 cm Durchmesser. Die körnige Struktur auch von klarem Gletschereis oder auch von Kunsteis tritt besonders beim Pressen derselben infolge von Verschiebungen der Körner deutlich hervor. Die Körner des jungen Gletschereises sind im allgemeinen unregelmäßig zueinander orientiert. Mit der Zeit tritt aber neben dem Wachstum eine Umorientierung der Körner ein, so daß in größeren Eismassen alle Körner parallele optische Achsen haben. Die Beobachtungen an den Gletschern der Alpen haben hierüber an verschiedenen Stellen verschiedene Resultate betreffs der Ausdehnung der Bezirke gleicher Kornorientierung ergeben (A. Heim, Gletscherkunde). E. v. Drygalski[1] fand in dem alten Inlandeise und den tieferen Schichten

[1] *Deutsche Südpolarexpedition 1901—1903,* **1** (1920).

Digitized by Google

der Eisberge der Antarktis die Eiskörner von Stecknadel- bis Haselnußgröße optisch gleich orientiert.

Hieraus folgt, daß nach ihrer Bildung die von einer sehr dünnen Schicht einer Salzlösung umgebenen Gletscherkörner infolge einer ihre Elastizitätsgrenze überschreitenden Deformation miteinander in Berührung kommen und daß dann aus zwei verschieden orientierten Körnern ein einheitlich orientiertes Korn entsteht, das aber die Trennungsflächen der beiden ursprünglichen Körner bewahrt und als Doppelkorn erscheint, weil seine Teilkörner nur an einer oder wenigen Stellen einen wirklichen Zusammenhang besitzen. Das ältere Gletschereis kann also innerhalb großer Bezirke optisch einkörnig, unigran, werden, während es noch die Trennungsflächen der verschieden orientierten Körner des jüngeren Eises enthält, aus dem es sich gebildet hat.

Für das Wachsen des Korns von der feinen Eisnadel des Schnees bis zum Riesenkorn des alten Gletschers liegen die Verhältnisse in Gletschern günstig. Die Zwischensubstanz der Gletscherkörner muß eine flüssige Lösung verschiedener Salze sein. Durch die Bewegung des Gletschereises werden Deformationen der Körner bedingt, die zu wirklichen Berührungen der Körner und einer anderen Verteilung der leichtbeweglichen Zwischensubstanz führen. Ein Gletscher ist also vergleichbar einer Metallmasse, die bei ihrer Bearbeitungstemperatur rekristallisiert, in der ebenfalls eine Vergrößerung des Korns aus denselben Gründen stattfindet. Nur bezüglich der Zwischensubstanz werden im allgemeinen Unterschiede bestehen, indem sie im Eise flüssig ist, während sie in den Metallen bei Temperaturen größerer Rekristallisationsgeschwindigkeit noch lange nicht flüssig zu sein braucht.

i) *Die kristallinen Schiefer.*

Zwischen den plutonischen, aus Schmelzen gebildeten Gesteinen, und den neptunischen Sedimentgesteinen stehen ihrer Struktur nach die kristallinen Schiefer, über deren Entstehungsgeschichte viel gestritten worden ist.

Eine direkte Entstehung der kristallinen Schiefer aus einem flüssigen Magma kann ihrer Schieferung wegen nicht angenommen werden, doch ist ihre Entstehung sowohl aus plutonischen, als auch aus Sedimentgesteinen möglich. Durch Brüche und Verschiebungen im plutonischen Gestein, Vorgänge, die der Kaltbearbeitung metalli-

Digitized by Google

scher Körper analog sind, entsteht die Schieferung und durch die ihr folgende Rekristallisation ein den plutonischen Gesteinen ähnliches Korn, wobei die Schieferung mehr oder weniger deutlich erhalten bleibt. Eine Temperaturerhöhung der nach Zermahlung des plutonischen Gesteins entstandenen Masse infolge von Bedeckung durch Sedimente beschleunigt ihre Rekristallisation außerordentlich. Allerdings komplizieren sich diese Vorgänge im Vergleich zur Kaltbearbeitung und Rekristallisation der Sedimentgesteine. Nur selten haben wir es hier mit der Rekristallisation chemisch einheitlicher Massen, wie der Marmorisierung feinkörniger Kalksteine[1] zu tun.

Man hat zur Deutung der Entstehung kristalliner Schiefer besonders auf die Erniedrigung des Schmelzpunktes und Erhöhung der Löslichkeit infolge ungleichmäßiger Druckwirkung und auf die Erhöhung der Löslichkeit durch Verminderung der Korngröße hingewiesen.[2] Die Wirkung dieser beiden Prinzipien ist aber im Vergleich zu denen der Rekristallisation wahrscheinlich sehr gering.

Der Druck ist für die Rekristallisation insofern von Bedeutung, als er die Berührung der Trümmer oder des Feinkorns bewirkt. Die Bedingung für die Rekristallisation und einen chemischen Umsatz zwischen Kristallen verschiedener Zusammensetzung ist dieselbe, nämlich daß die Temperatur so weit erhöht wird, daß einzelne Moleküle die Plätze des Raumgitters, um die sie schwingen, vertauschen, oder kurz der Beginn innerer Diffusion.

Die Bildung kristalliner Schiefer aus plutonischen Gesteinen ist im wesentlichen analog den Vorgängen in einem aus dem Schmelzpunkt entstandenen Kristallitenkonglomerat mehrerer untereinander chemische Verbindungen bildender Metalle, das zuerst kalt gewalzt und dann auf eine höhere Temperatur gebracht wird.

Die Bildung kristallinen Gesteins aus Sedimentgesteinen ist vergleichbar den Vorgängen in einem Preßstück aus den Pulvern mehrerer Metalle, das als solches oder nach einer weiteren Kaltbearbeitung erwärmt wurde, wobei der bei der Bildung aus der Schmelze zu erreichende Endzustand sich noch nicht hergestellt hat. In beiden Fällen, den Metallgemengen und den kristallinen Schiefern, sind bei einer größeren Zahl von Komponenten die neben der Rekristallisation verlaufenden chemischen Umsetzungen sehr

---

[1] F. Rinne u. H. E. Boeke, *Tschermaks Mitt.* 27, 345 (1908).

[2] U. Grubenmann, *Die kristallinen Schiefer.* Berlin 1904. I, S. 42 ff.

Digitized by Google

kompliziert. Es scheint aber möglich, wenn auch mühevoll, durchs Experiment diese Umsetzungen neben der Rekristallisation zu verfolgen. Die diese Aufgabe bearbeitenden Geologen hätten sich hierbei auf die Erfahrungen der Metallkunde zu stützen.

IX. Der Übergang eines instabileren in einen stabileren Aggregatzustand.

Wenn ein Stoff aus einem Zustandsfelde, in dem er in einem Aggregatzustande absolut stabil ist, in ein anderes Zustandsfeld gebracht wird, so verliert jener Zustand seine Stabilität und es tritt die Möglichkeit der Umwandlung in einen anderen Aggregatzustand ein. Diese Umwandlung tritt aber nicht durch die ganze Masse in demselben Moment ein, sondern geht immer nur von wenigen punktförmigen Bezirken aus. In dieser Tatsache kann man eine Stütze der Atomistik erblicken. Die Zahl dieser Bezirke ist im Vergleich zur Anzahl der vorhandenen Moleküle außerordentlich klein. Hieraus ist zu schließen, daß für die spontane Umwandlung einer Reihe von Bedingungen genügt sein muß; denn je weniger Bedingungen für die spontane Umwandlung zu erfüllen sind, desto häufiger müßte das Ereignis der Umwandlung eintreten.

Während die spontane Umwandlung den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit unterliegt, wird die nicht spontane Umwandlung bei einheitlichen Stoffen durch den Wärmefluß und durch eine lineare, von der Temperatur abhängige Geschwindigkeit geregelt.

Bringt man in einen übersättigten Dampf einen Flüssigkeitstropfen, so wird die Kondensation an ihm sofort einsetzen, ebenso wie durch Einführung von Kristallen die Kristallisation einer unterkühlten Schmelze oder eines unterkühlten Dampfes sofort beginnen wird. Eine unterkühlte Kristallart, oder eine Kristallart, die überhaupt nicht stabil ist, wird ebenfalls durch Berührung mit einer stabileren Kristallart zur Umwandlung gezwungen. Durch Einführung von außerordentlich kleinen Teilen stabilerer Phasen können instabil gewordene zur Umwandlung gezwungen werden, die in Abwesenheit der stabileren Phase erst nach langer und unbestimmter Zeit eintreten könnte. Diese Erscheinung wird als Impfwirkung bezeichnet.

Der stabilere Teil des Stoffes influenziert gewissermaßen den weniger stabilen an der Berührungsfläche, während in Abwesenheit

Digitized by Google

des stabileren Teils diese Wirkung fehlt und daher die spontane Bildung der stabileren Form ein unbestimmtes Ereignis wird.

Für den spontanen Übergang eines instabileren Aggregatzustandes in einen stabileren ist zunächst die Zahl der Umwandlungszentren, die sich in der Masseneinheit und Zeiteinheit bilden, maßgebend, während für den nicht spontanen Übergang die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit bestimmend ist.

Bei der Bildung von Umwandlungszentren einer isotropen in einer anderen isotropen Phase ist die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit ein Skalar. Bei der Kondensation eines Dampfes zu einer Flüssigkeit entstehen im Dampfe Tröpfchen. Ist eine der Phasen anisotrop, so ist die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit ein Vektor, was bei der Kristallisation unterkühlter Flüssigkeiten oder der Umwandlung instabilerer Kristalle in stabilere deutlich zutage tritt.

Bei der Umwandlung einer isotropen Phase in eine andere isotrope, bei der Ausscheidung von Flüssigkeitströpfchen aus Dämpfen ist die Zahl der Umwandlungszentren ungleich größer als bei der Umwandlung einer isotropen in eine anisotrope, oder bei der einer anisotropen in eine andere anisotrope. Offenbar sind im ersten Falle ungleich weniger Bedingungen für die Bildung eines Umwandlungszentrums zu erfüllen als im zweiten Falle, und daher tritt hier das Ereignis der Umwandlung viel seltener ein als im ersten Falle.

1. Die Kondensation von Dämpfen.

Die Zahl der Kondensationszentren in Dämpfen hängt von der Entfernung des Zustandspunktes des Dampfes von der Dampfdruckkurve ab. Da diese Zahl mit jener Entfernung sehr schnell von verschwindenden Werten anwächst, so sind für die Dampfkondensation nicht Zählungen, sondern nur Schätzungen ausgeführt worden. Das Interesse der Beobachter hat sich hier vor allem dem Einfluß von Staub[1] und Luftionen oder anderen durch α-Partikel oder Röntgenstrahlen erzeugten Ionen zugewandt. Immerhin ist festgestellt worden, daß die Zahl der Kondensationszentren in Abwesenheit von Staub und Ionen im Wasserdampf bei geringer Unterkühlung, erzeugt durch adiabatische Expansion, zuerst verschwindend klein ist, und bei einer Expansion, die etwa einer vierfachen Übersättigung entspricht, außerordentlich groß wird (wolkige Kondensation).[2]

[1] Aitken, *Nature* **23**, 195 (1880).

[2] R. v. Helmholtz, *Wied. Ann.* **27**, 508 (1886) u. **32**, 1 (1887).

Digitized by Google

Unterkühlt man einen in Luft verteilten Dampf durch eine adiabatische Expansion bei einer Temperatur unterhalb des Tripelpunktes, so können sich Flüssigkeitströpfchen oder Kristalle, Regen oder Schnee bilden.

Ob sich Tröpfchen oder Kriställchen bilden, kann man entscheiden, indem man die Kondensation des Dampfes über dem betreffenden Stoff im Zustande einer unterkühlten Flüssigkeit vor sich gehen läßt; tritt Schneebildung ein, so wird die Flüssigkeit geimpft werden und kristallisieren. Wenn Regenbildung eintritt, so wird eine Impfung der unterkühlten Flüssigkeit nicht zu beobachten sein.

Beim Benzophenon (Schp. 45°) trat zwischen 40° und 0° eine Impfung des flüssigen Stoffes unter dem sich kondensierenden Dampfe nicht ein, und dasselbe gilt für Nitrophenol (Schp. 45°). Da es schwierig ist, größere Mengen von Wasser dauernd tiefer als 4° zu unterkühlen, so konnten beim Wasser die Versuche nur bis zu dieser Temperatur herab ausgeführt werden. Der zwischen 0° und —4° kondensierte Wasserdampf zeigte in keinem Falle eine impfende Wirkung auf unterkühltes Wasser, es bildet sich also primär bis —4° nur Regen, nicht Schnee.

Da sich nicht alle Flüssigkeiten hinreichend lange Zeit unterkühlen lassen, so muß man andere, allerdings weniger empfindliche Verfahren zur Unterscheidung der Kondensationsprodukte anwenden. F. Becker[1] sah bei guter Beleuchtung in den sich kondensierenden Dämpfen von Kampfer (Schp. 178°), Borneol 204° und Isoborneol 214° keine von Flüssigkeitströpfchen herrührenden Beugungsringe, sondern nur das Glitzern von Kriställchen. Die Resultate der Beobachtungen am Kampfer verdeutlicht Fig. 101. AB ist die Dampfdruckkurve, die gestrichelte Kurve BD gibt die Adiabate an, auf der sich das Gemisch von Luft und Kampferdampf bei seiner Ausdehnung bewegte. Im Punkte D tritt das Glitzern der Kampferkriställchen auf. Legt man durch die D entsprechenden Punkte

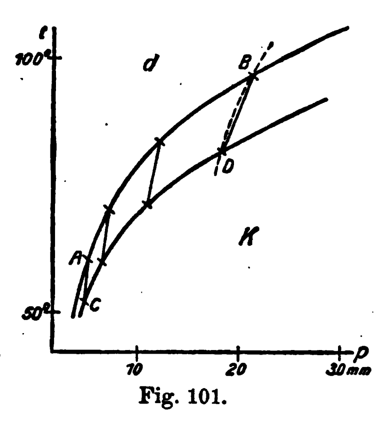


Fig. 101.

[1] F. Becker, *Z. phys. Chem.* 78, 39 (1912).

eine Kurve, so erhält man die Kurve beginnender Kondensation für adiabatische Zustandsänderungen der Luft-Dampf-Gemische. Je dichter der Dampf wird, desto tiefer muß das Luft-Dampf-Gemisch unterkühlt werden, damit die Kristallbildung eintritt. Tritt nicht Schnee-, sondern Regenbildung ein, so nimmt die Unterkühlung mit wachsender Dichte des Dampfes ab, die Dampfdruckkurve und die Kurve beginnender Kondensation konvergieren dann bei steigender Temperatur. Stoffe, bei denen sich aus dem Dampf Flüssigkeitstropfen bilden, sind: Nitrophenol, Camphen, Menthol und Wasser.

Die Kondensation der Dämpfe in Kristallform an einer Glaswand findet bei derselben Temperatur (Unterkühlung) statt, bei der die Schneebildung aus dem Luft-Dampf-Gemisch bei adiabatischer Druckerniedrigung eintritt.

	Im Luft-Dampf-Gemisch	an der Glaswand
Isoborneol . . .	**85.0°**	**85.1°**
Kampfer	**82.2**	**82.3**
Borneol	**77.4**	**77.3**

Die bei der Kondensation von Joddampf in einem Gemisch mit Luft auftretenden Erscheinungen beschreibt Fig. 102.

Fig. 102.

AB ist die Dampfdruckkurve des Jods; erreicht die Unterkühlung einen Punkt der Kurve EF, so ist der Dampf fast farblos geworden. Ob das hierbei entstehende Kondensationsprodukt aus Tropfen oder aus Kristallen besteht, muß dahingestellt bleiben. Die Kurve CD gibt die Zustandspunkte, in denen sichtbare Kriställchen erscheinen, an. Wenn der Dampfdruck sehr gering wird, so kann man eine Kondensation nach adiabatischer Dilatation nicht wahrnehmen.

Digitized by Google

a) *Die Bildung von Glas aus Dampf.*[1]

Ein Kühler, durch den ein Strom von Wasser floß, dessen Temperatur man beliebig zwischen 0 und 100° ändern konnte, wurde in ein Gefäß geführt, welches man bis auf 15 mm auspumpte. In dieses Gefäß wurde der zu untersuchende Stoff gebracht. An das Ende des Kühlers konnte durch Verschraubung eine Glas- oder Glimmerplatte befestigt werden. Zwischen diese Kondensationsplatte, die leicht auszuwechseln war, und den zu untersuchenden Stoff konnte, um ein Anspritzen desselben an die Kondensationsplatte zu vermeiden, eine Schutzplatte geschoben werden. In dieser Weise konnte einerseits der zu untersuchende Stoff leicht auf eine bestimmte Temperatur gebracht werden, die einmal oberhalb, das andere Mal unterhalb des Schmelzpunktes gewählt wurde. Andererseits konnte die Temperatur der Kondensationsplatte durch Regulierung der Temperatur des Wasserstroms leicht verändert werden.

Bei Anwendung einer Glasplatte wurde bei Betol (Schp. 95°) beobachtet, daß bei Kondensationstemperaturen zwischen 70 und 10°, von etwa 2000—3000 Tropfen 1—60 Tropfen nach 8 Minuten kristallisiert waren. Da eine noch so sorgfältige Reinigung der Glasplatte nie die vollständige Abwesenheit von Betolpartikeln auf derselben gewährleisten konnte, so wurde die Glasplatte durch ein frischgespaltenes Glimmerplättchen ersetzt.

Auf einer frischgespaltenen Glimmerplatte wurde nun, nachdem 8 Minuten die Kondensation auf derselben vor sich gegangen war, nie ein Kristallkern beobachtet. Mit abnehmender Temperatur der Kondensationsplatte nahm die Zahl der Tropfen sehr erheblich ab, ihre Größe aber nicht unerheblich zu.

Temperatur der Kondensationsplatte	Zahl der Tropfen auf 0.1 qmm
20°	2—3
32	2
42	50
54	250
63	160

Die erste Kristallisation in den Tröpfchen auf der Kondensationsplatte trat nie vor 15 Minuten ein; in der Regel dauerte es länger, und in einem Fall war nach 7 Tagen auf der ganzen Platte noch kein Tröpfchen kristallisiert.

Der Betoldampf kondensiert sich also auf einer frischgespaltenen Glimmerplatte nur in Form von Tröpfchen, und zwar gilt das für

[1] Starinkewitsch u. Tammann, *Z. phys. Chem.* **85**, 573 (1913).

Digitized by Google

die Temperaturen der Glimmerplatte von 0 bis 90°, und gleichgültig, ob der Dampf aus kristallisiertem oder flüssigem Betol stammt. Nach einiger Zeit beginnt dann die Kristallisation in sehr wenigen einzelnen Tröpfchen. Von einem kristallisierten Tropfen aus wachsen dann haarförmige Fäden über die Platte hin und erreichen flüssige Tröpfchen, die sie zur Kristallisation bringen. In Fig. 103 sieht man im oberen Teile des Präparates ausschließlich Tröpfchen. Im mittleren Teile ist zu erkennen, daß der größte Teil der Tröpfchen kristallisiert ist und feine Fäden ausgesandt hat. Hieraus ist wohl zu schließen, daß auf der Glimmerplatte außer den Tropfen noch eine außerordentlich dünne Schicht von flüssigem Betol liegt, die von den

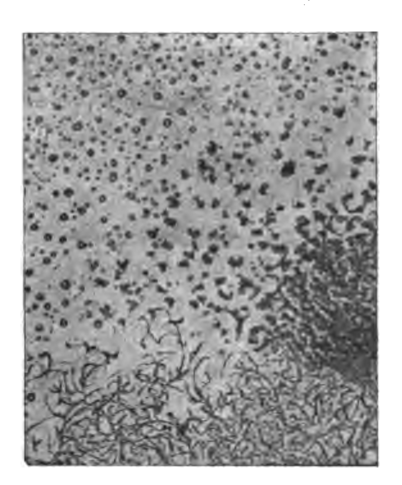


Fig. 103. Betol (vergr. 68).



Fig. 104. Papaverin (vergr. 68).

Fäden kapillar angezogen wird. Im unteren Teile des Präparates hat sich die Kristallisation in anderer Weise vollzogen. Die Tröpfchen, die hier ursprünglich waren, haben sich in ein Gespinst von feinen Fäden verwandelt, so, daß die ursprüngliche Form der Tröpfchen nicht mehr zu erkennen ist.

Erhitzt man Papavarin (Schp. 147°, Temperatur der Erweichung 47°) auf 150°, so kondensiert sich auf der Glimmerplatte von 17° im Laufe von 15 Minuten eine Glasschicht.

In Fig. 104 sieht man in der Glasschicht, dem hellen Teil, eine Reihe von unregelmäßigen Löchern. Nach 2 Stunden entstand ein Kristallisationszentrum, von dem aus die Kristallisation mit annähernd derselben Geschwindigkeit nach allen Richtungen hin

Digitized by Google

in der Glashaut fortgeschritten ist. Die Löcher in diesem Teil des Präparates treten im kristallisierten Teil als helle Flecken auf dunklem Grunde hervor, während sie im glasigen Teile im Gegenteil als dunkle Flecken auf hellem Grunde hervortreten. Die amorphen Partikel in den Löchern der Glashaut haben sich im kristallisierten Teil in dünne Fäden umgewandelt. Daß es sich hier nicht um die Umwandlung einer instabilen Form in eine stabilere handelt, wurde durch folgenden Versuch erwiesen. Bringt man das Glimmerplättchen in unterkühltes Papaverin von 100°, so wachsen nur die dunklen Teile der Fig. 104 in der unterkühlten Flüssigkeit weiter; die hellen Teile, die Glashaut, impfen, wie zu erwarten war, das Papaverin nicht.

Stoffe, die sich nur wenig unterkühlen lassen — Naphthalin, Kampfer, Borneol usw. — kondensieren sich auf der Glimmerplatte ebenso wie bei adiabatischer Kondensation des Dampfes als Kriställchen.

Man darf also behaupten, daß Flüssigkeiten mit geringem spontanem Kristallisationsvermögen sich an frischen Glimmerplättchen in der Regel in Form isotroper Tröpfchen kondensieren, während Stoffe, die sich wenig unterkühlen lassen, sich in der Regel in Form von Kriställchen kondensieren. Man darf also sagen, daß, wenn das spontane Kristallisationsvermögen eines flüssigen Stoffes gering ist, es auch im Dampfzustande gering sein wird, und umgekehrt. Hieraus folgt, daß die Unterkühlungsfähigkeit eine Eigentümlichkeit der Moleküle selbst ist. Ist das spontane Kristallisationsvermögen im dampfförmigen oder flüssigen Zustande gering, so werden die Moleküle nur schwierig anisotrop.

2. Das spontane Kristallisationsvermögen unterkühlter Flüssigkeiten.

In vielen unterkühlten Flüssigkeiten ist die Zahl der in der Masseneinheit pro Zeiteinheit sich bildenden Kristallisationszentren eine so geringe, daß bei kleiner linearer Umwandlungsgeschwindigkeit ihre Zählung möglich wird, und damit die Untersuchung des Einflusses verschiedener Veränderlichen. Es hat sich herausgestellt, daß das spontane Kristallisationsvermögen von großer Empfindlichkeit gegen geringe Veränderungen in der unterkühlten Flüssigkeit (Beimengungen) ist, und daß es ein ausgesprochenes Temperaturmaximum besitzt.

Zur Zählung wird die Flüssigkeit in einem geschlossenen Rohr zuerst über den Schmelzpunkt erwärmt, und für eine bestimmte

Digitized by Google

Zeit in ein Bad bekannter Temperatur gebracht. Hier bilden sich Zentren, die aber wegen der geringen Kristallisationsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur nicht sichtbar werden. Um diese Zentren sichtbar zu machen, müssen sie entwickelt werden, indem man die Flüssigkeit auf eine höhere Temperatur bringt, bei der ihre Zahl verschwindend klein ist, die Kristallisationsgeschwindigkeit aber einen merklichen Wert besitzt. Dann wachsen in kurzer Zeit die Zentren zu sichtbaren Gebilden heran, deren Zahl man bestimmen kann. Diese Gebilde, Kerne, sind häufig Sphärolithe, die aus zahlreichen von einem Punkte ausstrahlenden Nadeln bestehen, deren Spitzen auf einer Kugelfläche liegen. Die Ausbildung der Kerne ist bei verschiedenen Stoffen dadurch eine verschiedene, daß die Zahl der die einzelnen Sphärolithe bildenden Nadeln eine sehr verschiedene ist. Außer der Sphärolithenbildung kommt auch die Bildung einzelner kleiner Kristalle, die als solche wachsen, vor. Bei einem und demselben Stoff bilden sich nicht selten verschiedene Arten von Sphärolithen, die sich durch ihre Durchsichtigkeit unterscheiden. Diesem Unterschiede entspricht immer ein Unterschied in den Schmelzpunkten, es handelt sich also um verschiedene Formen.



Fig. 105.

Fig. 105 gibt die Photographie einer Schicht geschmolzenen Betols im Zustande spontaner Kristallisation wieder. Nachdem ein Tropfen Betol auf eine erwärmte Glasplatte gegossen war, wurde er mit einer zweiten warmen Platte flachgedrückt, darauf auf Zimmertemperatur abgekühlt und dann einige Minuten über der Lampe etwas erwärmt, wodurch die Kristallisationsgeschwindigkeit gesteigert wurde und die flachgedrückten Kerne, Scheiben aus radial angeordneten Kristallsäulen (Fig. 105) sich ausbildeten. Man unterscheidet zwei Arten von Kernen: die dunklen Kerne entsprechen den weißen Kernen, Schp. 91°, und die helleren den atlasglänzenden Kernen, Schp. 93°.

Digitized by Google

In den Kernen selbst sieht man konzentrische Kreise, die auf Temperaturschwankungen bei ihrer Ausbildung zurückzuführen sind. Rechts unten hat sich eine Reihe von Kristallisationszentren dicht nebeneinander in einer geraden Linie gebildet, die dann zu dem langgestreckten Kern ausgewachsen sind. Bei der Beobachtung der spontanen Kristallisation unterkühlter Schmelzen hat man Gelegenheit, eine große Menge von interessanten und hübschen Bildern zu sehen.

Die Resultate der Kernzählungen für den Stoff Piperin, der bei 129° schmilzt, übersieht man in Fig. 106. Geschmolzen wurde bei 135°, exponiert 10 Minuten lang bei den in Fig. 106 angegebenen Temperaturen und gezählt wurde, nachdem in 4 Minuten bei 100° die Kristallisationszentren sich zu Kernen entwickelt hatten. Man sieht, daß die Kernzahl ein scharf ausgesprochenes Maximum besitzt; das spontane Kristallisationsvermögen des Piperins ist also bei +40° am größten und schon bei +80° und 0° ganz unbedeutend. Die Temperatur dieses Maximums ist von der Menge des Stoffes, der eingeschlossen in dünnwandigen Glasröhren untersucht wurde, unabhängig. Dieselbe änderte sich auch nicht, wenn man, anstatt auf die Expositionstemperatur abzukühlen, den Stoff von 0° ausgehend bis zur Expositionstemperatur erwärmte und dann nach Entwicklung von Kernen bei 100° dieselben zählte, obwohl die Kernzahl selbst pro Gewichtseinheit sich ungefähr verzehnfachte.

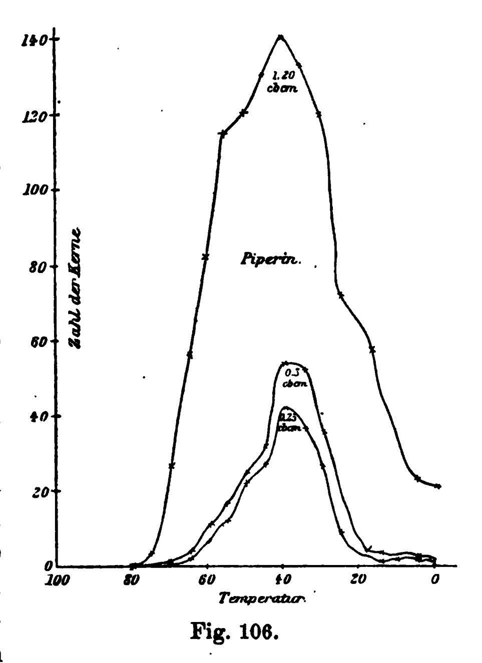


Fig. 106.

Beim Betol bilden sich gewöhnlich zwei Arten von Kernen zweier polymorpher Kristallarten, deren Anzahl bestimmt wurde, nachdem bei 110° geschmolzen, 2 Minuten exponiert und bei 70° entwickelt worden war. Verfolgen wir hier nur die milchweißen Kerne, die bei 91° schmelzen, so bemerken wir auf Fig. 107 wiederum

Digitized by Google

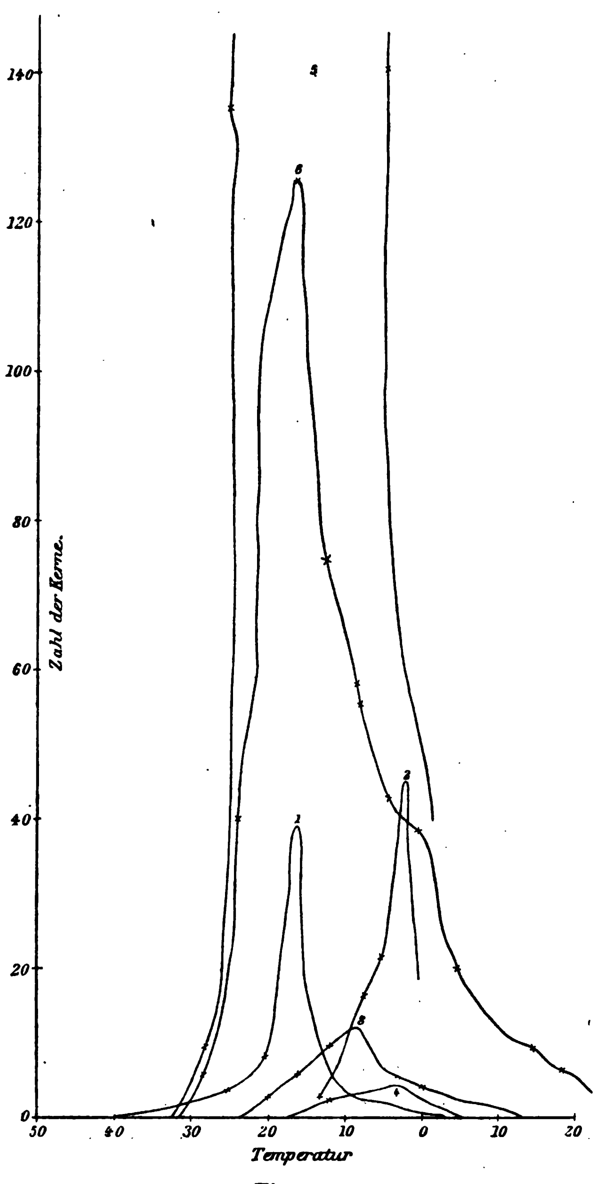


Fig. 107.

1 **Betol dreimal umkristallisiert.** 2 **Betol + 0.5 % Naphtalin.**
4 **Betol einmal umkristallisiert.** 5 **Betol + 5 % Benzamid.**
6 **Betol + 0.1 % Anissäure.** 8 **Betol + 0.1 % Perchloräthan.**

das deutlich ausgesprochene Maximum der Kernzahl eines Präparates, das aus der alkoholischen Lösung der Handelsware einmal um-

Digitized by Google

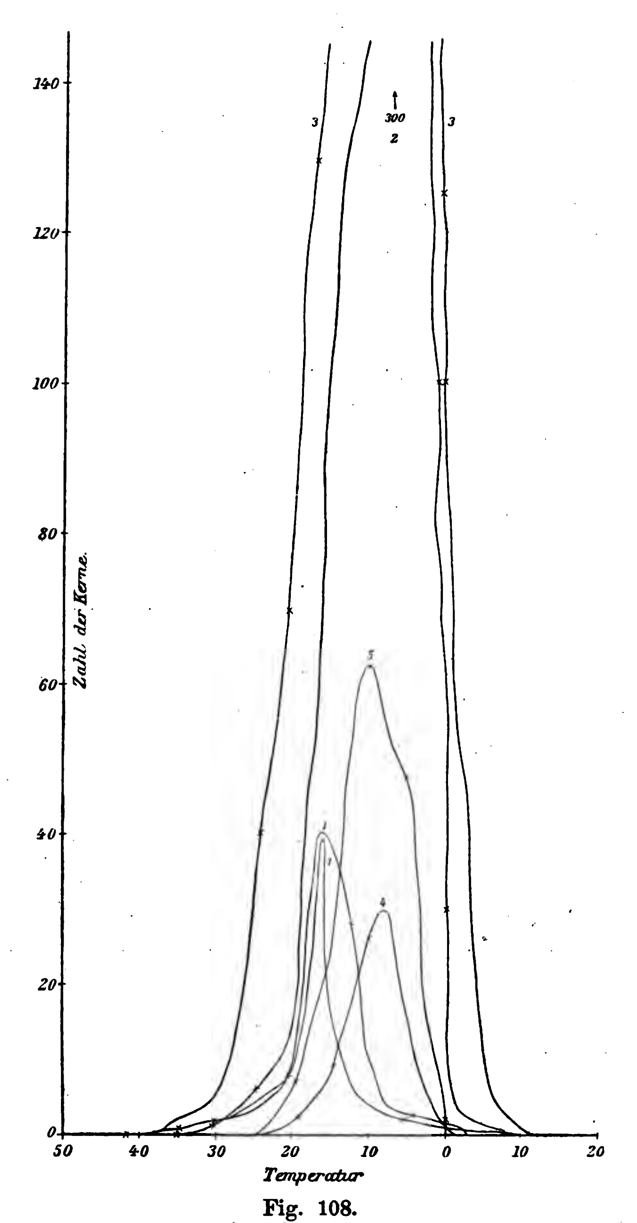


Fig. 108.

1 und 1 Betol zweimal umkristallisiert. 2 Betol + 0.5 % Schmirgel.
3 Betol + 0.5 % Bergkristall. 4 Betol + 0.5 % Feldspat.
5 Betol + 0.5 % Feldspat (geschmolzen).

kristallisiert war: Kurve 4. Nach zweimaliger weiterer Umkristallisation war die Kernzahl bedeutend gestiegen und das Maximum

Digitized by Google

zu etwas höherer Temperatur verrückt: Kurve 1. Wurden diesem Präparat 0.2 % bzw. 5 % Salicin zugefügt oder 5 % Rohrzucker, so traten weder in 2 noch in 10 Minuten Kerne auf. Ein Zusatz von 0.5 % Naphthalin wirkt etwas erniedrigend auf die Maximaltemperatur, dagegen fast gar nicht auf die Kernzahl selbst: Kurve 2; 0.1 % Perchloräthan drückt die Kernzahl etwas herab: Kurve 8; während 0.1 % Anissäure: Kurve 6, dieselbe stark vergrößert, und noch stärker ein Zusatz von 5 % Benzamid wirkt. Fremde Stoffe wirken also in ganz außerordentlich verschiedener Weise auf das spontane Kristallisationsvermögen des Betols ein; die Temperatur des Maximums wird aber sehr wenig beeinflußt.

Auch unlösliche Pulver wirken stark auf die Kernzahl, obwohl der mikroskopische Befund lehrte, daß die festen Partikel zu den Kernzentren eine ganz regellose Lage einnehmen. Dieses Verhalten wird durch Fig. 108 illustriert; während ein Zusatz von Glaspulver die Kernzahl auf Null herabdrückt, erhöhen Schmirgelpulver und Bergkristallpulver dieselbe ganz außerordentlich (Kurve 2 und 3). Feldspat geschmolzen, als Glas, vergrößert, kristallisierter Feldspat verkleinert etwas die Kernzahl (Kurven 4 und 5). Ungeachtet des erheblichen Einflusses von unlöslichen Pulvern auf die Kernzahl erhält sich das Maximum derselben bei fast derselben Temperatur

Auch sorgfältig gereinigte, eventuell geglühte Metalldrähte wirken in der Regel erhöhend auf die Kernzahl ein. Auch hier bilden sich die Kerne nur selten am Metall.[1]

Die Untersuchung des spontanen Kristallisationsvermögens hat zum Resultat geführt, daß dasselbe zuerst mit der Entfernung vom Schmelzpunkt zunimmt, dann aber von einer gewissen Temperatur an, die für jeden Stoff charakteristisch ist und sich durch Zusätze wenig ändert, abnimmt. Kühlt man also einen Stoff so ab, daß seine Temperatur möglichst schnell das Temperaturintervall, in dem sich eine größere Anzahl von Kristallisationszentren in der Zeiteinheit bildet, durchschreitet, so muß man denselben, da die innere Reibung mit abnehmender Temperatur schnell wächst, im Zustande eines Glases oder amorphen festen Stoffes erhalten. Es müßte also möglich sein, *alle Stoffe in Form von Gläsern zu realisieren*, während man früher annahm, daß in diesen Zustand nur Gemenge übergeführt werden könnten.

Um dieser Frage näher zu treten, wurde eine statistische Unter-

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 91, 241 (1915).

Digitized by Google

suchung an 153 Kohlenstoffverbindungen[1] vorgenommen. Jeder derselben wurde in eine kleine dünnwandige Glasröhre eingeschlossen, geschmolzen und verschiedenen Temperaturen unterhalb seines Schmelzpunktes exponiert. Das Resultat war folgendes:

Von 153 Stoffen ließen sich

22	**oder**	**14 %**	**um nicht mehr als 10° einige Sekunden lang unterkühlen,**
54	**„**	**35 „**	**um 10—20° einige Sekunden lang unterkühlen,**
19	**„**	**13 „**	**um 20° und mehr eine Minute lang unterkühlen und**
59	**„**	**38 „**	**konnten im glasigen Zustand erhalten werden.**

Dabei gehörten die Stoffe ganz verschiedenen Gruppen an, und das Verfahren der Abkühlung ließe sich jedenfalls noch bedeutend verbessern, das heißt der Prozeß der Abkühlung beschleunigen. Da es bei relativ langsamer Abkühlung gelang, mehr als ein Drittel der Stoffe in den amorphen Zustand überzuführen, so hat man die Aussicht, bei schnellerer Abkühlung jedenfalls die Mehrzahl der Stoffe als Gläser zu erhalten. Einzelne Gruppen von Stoffen, wie die sauren Silicate, können leicht als Gläser erhalten werden. Die Kohlenwasserstoffe und ihre Halogen- und Nitroderivate lassen sich nur wenig unterkühlen, ebenso die Mono- und Dicarbonsäuren. Besser unterkühlen lassen sich die hydroxylhaltigen Stoffe, wie Alkohole, Aldehydalkohole und Oxysäuren. Mit der Zahl der Hydroxylgruppen wächst deutlich die Neigung zur Unterkühlung. Die Metaderivate des Benzols lassen sich besser als die Ortho- und diese besser als die Paraderivate unterkühlen.

Diese Verhältnisse sind für den Organiker von Bedeutung. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bleiben die Reaktionsprodukte nicht selten als viskose Masse zurück, deren Kristallisation bei Zimmertemperatur auch im Laufe von Tagen nicht erfolgt. Erwärmt man aber die Masse und bringt sie dadurch in das Gebiet merklicher Kernzahl, so setzt die Bildung von Kristallisationszentren ein. Wird die Masse darauf in ein Temperaturgebiet gebracht, in dem die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit ihren maximalen Betrag hat, so gelingt die Überführung der viskosen Flüssigkeit in eine kristallinische Masse leicht.

Die Zuckerarten zeichnen sich durch ein geringes spontanes Kristallisationsvermögen und eine sehr kleine Kristallisationsgeschwindigkeit aus, wodurch Trennungen dieser Stoffe voneinander und ihre Identifizierung sehr erheblich erschwert werden. Eine

[1] *Z. phys. Chem.* 25, 472—478 (1898).

Digitized by Google

bedeutende Erleichterung der Forschung auf diesem Gebiete trat ein, nachdem E. Fischer leicht entstehende Derivate derselben, die Osazone, gefunden hatte, die ein hohes spontanes Kristallisationsvermögen und eine größere lineare Kristallisationsgeschwindigkeit besitzen.

Zur Erleichterung der Kristallisation hat man sich auch des Zusatzes fremder Stoffe bedient, welche die Kernzahl erhöhen. So kristallisiert z. B. Galle nach Zusatz von Äther.

a) *Die Überführung anorganischer Stoffe in den glasartigen Zustand.*

Die Unterkühlungsfähigkeit der Metalle ist im allgemeinen nicht erheblich. Beim Fe und Ni sind Unterkühlungen bis zu 100° beobachtet worden. Auch hier hängt die Unterkühlungsfähigkeit in hohem Maße von Beimengungen ab. In flüssigem Sb setzt die Kristallisation regelmäßig nach einer Unterkühlung um 5—10° ein. Auch bei Au kommen häufig Unterkühlungen vor. Bisher ist kein einziges Metall in den glasartigen Zustand gebracht worden, weil das spontane Kristallisationsvermögen der Metalle mit wachsender Unterkühlung sehr schnell zunimmt und ganz abnormerweise auch bei sehr tiefer Unterkühlung noch große Werte haben muß, da die bei gewöhnlicher Temperatur aus Elektrolyten ausgeschiedenen Metalle durchweg kristallinisch sind.

In den glasartigen Zustand lassen sich von den Elementen nur einige Metalloide überführen, wie S, Se und O_2. Flüssiger O_2 wird zähe, bevor die Kristallisation mit kleiner Kristallisationsgeschwindigkeit einsetzt.[1]

Sogenanntes amorphes B, C und Si sind kryptokristallinische Körper. Ihre kristallinische Struktur ist nach der Methode von Debye und Scherrer erwiesen worden. Von den Oxyden lassen sich B_2O_3, SiO_2, P_2O_5 und As_2O_3 leicht als Gläser erhalten. Vd_2O_5 läßt sich in kleinen Mengen als Glas erhalten. Die Fähigkeit, sich dauernd unterkühlen zu lassen, erhält sich in den Salzen jener Säureanhydride, und zwar um so besser, je weniger basisches Oxyd sie enthalten. Die sauren Silicate und Borate lassen sich schon bei langsamer Abkühlung in Gläser überführen. Dasselbe gilt von den Salzen der Metaphosphorsäure und denen der Pyroschwefelsäure ($K_2S_2O_7$). Je basischer die Silicate und Borate sind, um so schneller muß abgekühlt werden, um sie als Gläser zu erhalten. Auch in den

[1] W. Wahl, *Z. phys. Chem.* 84, 116 (1913).

Digitized by Google

jüngeren Eruptivgesteinen finden sich noch häufig erhebliche Reste von Glas, die während der Abkühlung nicht zur Kristallisation gelangt sind, weil ihre Temperatur zu schnell sank.[1]

Von den Sulfiden sind Sb_2S_3 und As_2S_3 als Gläser dargestellt worden.

Die Schmelzen von Salzhydraten lassen sich häufig stark unterkühlen und daher bei -80^0 als harte Gläser herstellen, wie $CuCl_2$, $6H_2O$; $FeCl_3, 6H_2O$ oder $Na_2S_2O_3, 5H_2O$. Wenn ihre Schmelzen bei Zimmertemperatur viskos sind, so erstarren sie in der Regel bei Abkühlung auf -80^0 glasig.

Während viele Stoffe im glasigen Zustande unbekannt sind, weil ihr spontanes Kristallisationsvermögen zu groß ist oder weil dessen Maximum in Abhängigkeit von der Temperatur bei sehr tiefer Temperatur liegt, gibt es einen sehr bekannten Stoff, das Borsäureanhydrid, das im anisotropen Zustande überhaupt nicht bekannt ist, sondern nur in den isotropen Zuständen. Das B_2O_3-Glas erweicht bei etwa 580^0 und hat bei 1000^0 einen merklichen Dampfdruck. Ob dieser Stoff bei kleinen Drucken überhaupt nicht kristallisieren kann, weil er in Form von Kristallen instabil ist, seine Schmelzkurve seine Dampfdruckkurve nicht schneidet, oder weil sein spontanes Kristallisationsvermögen sehr gering ist, konnte nicht entschieden werden. Da dieser Stoff in großen Mengen durch Entwässerung des Hydrates $B(OH)_3$ hergestellt wird, wäre allerdings die Bildung von Kristallisationszentren zu erwarten, doch sind solche ungeachtet mehrfacher dahin zielender Versuche nie entstanden.

b) *Ein Verfahren zur Erzwingung spontaner Kristallisation.*[2]

Zu diesem Zwecke kann man in einer Flüssigkeitssäule oder einem Stabe aus dem zu untersuchenden glasartigen Stoffe ein Temperaturgefälle erzeugen, innerhalb dessen die Temperatur der maximalen Zahl von Kristallisationszentren liegt. Dann wird die Kristallisation nach einiger Zeit durch eine Trübung der klaren Masse in der Nähe der Temperatur maximaler Zahl von Kristallisationszentren merkbar. Mit der Zeit schreitet diese Trübung nach beiden Seiten in der Flüssigkeitssäule fort, und es können sich auch dem unbewaffneten Auge sichtbare Kriställchen bilden. Wenn die Flüssigkeitssäule in einem Glasrohr enthalten ist, so braucht man nur das Glasrohr an der Stelle, an welcher die Trübung entstanden ist,

[1] Doelter, *Phys.-chem. Mineralogie.* Leipzig. S. 7.

[2] *Z. anorg. Chem.* 87, 248 (1914).

Digitized by Google

zu zerschneiden und die unterkühlte Masse, deren Kristallisation erzwungen werden soll, mit den so gewonnenen Kristallen bei einer Temperatur zu impfen, die etwas höher ist als die, welche an der Stelle der Trübung während Wirkung des Temperaturgefälles herrschte. Durch kräftiges Rühren kann bei dieser Temperatur die ganze Masse zur Kristallisation gebracht werden.

Fig. 109.

Fig. 109 soll den Zusammenhang zwischen dem Temperaturgefälle, der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit und dem spontanen Kristallisationsvermögen veranschaulichen.

Die Strecke *ab* stellt die Länge der Säule der unterkühlten Flüssigkeit vor. Trägt man die in den Querschnitten dieser Säule herrschenden Temperaturen senkrecht zur Strecke *a b* auf, so gibt die Kurve *c d* die Änderung der Temperatur in der am einen Ende erwärmten, am anderen Ende bei Zimmertemperatur erhaltenen Flüssigkeitssäule wieder.

Die Kurve *s. K. V.* stellt die Abhängigkeit des spontanen Kristallisationsvermögens von der Temperatur dar, also die Zahl der Kristallisationszentren in der Masseneinheit pro Zeiteinheit in Abhängigkeit von der Temperatur, und die Kurve *l. K. G.* gibt die Temperaturabhängigkeit der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit an.

Zwischen den Temperaturen der Maxima dieser beiden Kurven wird der Eintritt der Kristallisation durch Auftreten einer Trübung oder durch Bildung von sichtbaren Kristallen, in der Regel von Sphärolithen, erkennbar, weil zwischen diesen beiden Temperaturen die Bedingungen für das Entstehen und das Wachsen der Kristallisationszentren günstiger sind als außerhalb dieses Temperaturintervalls.

Legt man durch die Maximalpunkte der beiden Kurven *s. K. V.* und *l. K. G.* zwei Parallele zur Geraden *a b*, so schneiden diese die Kurve der Temperaturen, *c d*, in den Punkten t_1 und t_2, deren Projektionen auf *a b*, die Punkte 1 und 2 geben. Zwischen den diesen beiden Punkten entsprechenden Querschnitten der Flüssigkeitssäule wird der Eintritt der Kristallisation zuerst sichtbar werden.

Digitized by Google

Von hier aus wird sie sich nach beiden Seiten der Säule hin fortsetzen. Nach höheren Temperaturen hin wird sie an der Stelle 3 der Säule Halt machen, an der die Gleichgewichtstemperatur t_s der gebildeten Kristalle mit der Schmelze herrscht. Nach tieferen Temperaturen hin wird die Grenze zwischen dem klaren Glase und der trüben, entglasten Masse nur dann scharf sein, wenn die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit bei der betreffenden Temperatur einen merklicheren Wert hat, während die Zahl der Kristallisationszentren nicht sehr groß ist. Wenn aber die umgekehrten Beziehungen bestehen, so wird diese Grenze unscharf; es werden sich an eine porzellanartige Schicht Schichten abnehmender Trübung schließen, die wegen der Kleinheit der Sphärolithe schließlich mit einer tiefblauen Färbung nach dem klaren Glase hin abschließen. Diese blaue Färbung ist besonders schön nach ungleichmäßigem Erhitzen von Röhren aus schwer schmelzbarem Jenenser Glas zu sehen.

Nicht ohne Bedeutung ist die Art des Temperaturgefälles, welches zur Erzwingung der Kristallisation angelegt wird. Ein starkes Gefälle wird ceteris paribus erheblich ungünstiger sein als ein schwächeres, weil bei jenem die Masse des zu entglasenden Stoffes, die sich in einem bestimmten Temperaturintervall befindet, kleiner ist als bei diesem. Zur Schwächung des Temperaturgefälles würden sich Röhren aus Material von besonders hohem Wärmeleitungsvermögen empfehlen.

Die Anwendbarkeit der Methode sei durch zwei Beispiele belegt.

Ein Gemisch von 66 % B_2O_3 und 34 % Borax ($Na_2B_4O_7$) wurde in ein Platinschiffchen gegossen, das in ein schwer schmelzbares Glasrohr eingeschmolzen wurde, noch bevor es erkaltet war. Das eine Ende des Schiffchens wurde in einem durch eine Bunsenflamme geheizten Öfchen auf 750° erhitzt, während das andere Ende aus dem Öfchen in die freie Luft hinausragte.

Nach 4 Stunden bildete sich ein Sphärolith, der sich im Lauf von 2 Tagen auf etwa 1 cm verlängert hatte. Die Temperatur an seiner Grenze mit dem flüssigen Gemisch betrug etwa 700°. Nach Erkalten des Schiffchens wurde es mit kochendem Wasser behandelt, wobei sich das Glas sehr viel schneller als die kristallisierte Masse löste, die hierbei in feine, lange Nadeln zerfiel. Der Schmelzpunkt dieser Nadeln lag bei 688°. Die Analyse ergab einen Gehalt von 10.89 % Na. Ob sich hier ein sehr saures Borat oder ein Mischkristall von $Na_2B_4O_7$ mit B_2O_3 gebildet hatte, könnte durch eine

Digitized by Google

systematische Untersuchung einer Reihe von Gläsern mit verschiedenem B_2O_3-Gehalt entschieden werden.

Schmilzt man K_2CO_3 und SiO_2 in äquivalenten Mengen zusammen, so vertreibt bei einem Partialdruck des CO_2 von 0.07 Atm. das SiO_2 etwa 95 % des CO_2. Das Gemenge von K_2SiO_3 und K_2CO_3 ist bisher nicht zur Kristallisation gebracht worden, und auch das reine K_2SiO_3 scheint nur in Form eines Glases bekannt zu sein. Im Schiffchen, das partiell auf 750° erhitzt war, machte das Eintreten der Kristallisation sich nach einer Stunde durch Auftreten einer Trübung bemerkbar. Die sehr kleinen Sphärolithe verwandelten sich im Laufe von zwei Tagen in größere, durchsichtige Kristalle, zwischen denen undurchsichtigere Teile von K_2CO_3 zu erkennen waren.

c) *Die Stufenregel.*

Wenn die Möglichkeit vorliegt, daß ein instabil gewordener Zustand in andere Aggregatzustände verschiedener Stabilität übergeht, so entsteht die Frage, in welchen dieser Zustände er übergehen wird. Man hat geglaubt, die Frage dahin beantworten zu dürfen, daß zuerst die instabilere und dann die stabilere Form erscheint. Diese Beantwortung der Frage ist eine unbestimmte, da sie die Art und Weise des Überganges nicht berücksichtigt. Man bleibt im Zweifel, was mit dieser Regel gemeint ist, ob sie dahin zu deuten ist, daß eine gewisse Zeitlang bei allen Temperaturen zuerst nur Kristallisationszentren der instabilsten Form entstehen, darauf eine Zeitlang die der weniger instabilen Form usw. folgen sollen, oder ob bei geringen Unterkühlungen die allerinstabilste, bei größeren die weniger instabile usw. sich bilden sollen.

Da der Vorgang der spontanen Umwandlung ein atomistischer ist, so unterliegt sein Eintreten den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit. Man könnte also nur von der Wahrscheinlichkeit des Entstehens von Kristallisationszentren sprechen, deren Formen verschiedene Stabilität zukommt.

In dieser Formulierung wird der der Stufenregel zugrunde liegende Gedanke an der Erfahrung prüfbar, und da nicht selten aus einer unterkühlten Schmelze sich mehrere Kernarten bilden, so kann man durch ihre Zählung die Wahrscheinlichkeiten der Bildung von Kristallisationszentren verschiedener Stabilität miteinander vergleichen.

Wäre die Wahrscheinlichkeit für das Entstehen von Kernen der stabilsten Form sehr viel größer als für die instabilerer Formen,

Digitized by Google

so wären uns diese kaum bekannt. Aus der Tatsache, daß uns eine Reihe instabilerer Formen bekannt sind, folgt, daß jene Beziehung nicht immer zutrifft.

So tritt z. B. Benzophenon in zwei Formen auf, mit den Schmelzpunkten 48.0° und 25.0°. Die Kernzahl der stabileren ist überhaupt sehr gering, die der instabileren ist zwischen —20 und —30° nicht unbedeutend. Infolgedessen ist es leicht, die instabile Form herzustellen.

In der Regel treten aber die Kerne verschieden stabiler Formen gleichzeitig auf. Das Verhältnis ihrer Zahlen hängt außerordentlich von Beimengungen ab. Nicht selten genügt eine Umkristallisation des Präparates, um dieses Verhältnis sehr stark zu verändern und zwar so weit, daß die Kerne der einen Art gar nicht mehr zu beobachten sind. Es können sowohl die Kerne der stabileren als auch die der instabileren Form verschwinden.

Wie wir sahen, ändert sich die Temperatur des Maximums der Kernzahl durch Beimengungen nicht erheblich. Man dürfte daher im Sinne der Stufenregel erwarten, daß bei einem und demselben Stoff die Temperaturen dieser Maxima mit zunehmender Stabilität abnehmen. In folgender Tabelle sind die Schmelzpunkte und unter ihnen die Temperaturen der Maxima der Kernzahlen verzeichnet.

Temperaturen der Maxima der Kernzahlen (über ihnen sind die Schmelzpunkte der betreffenden Formen angegeben).

Piperin	**129** **40**	**Allylthioharnstoff** .	**74** < -20	**73—74** **15**	**70** **0**
Betol	**91** **20**	**Chinasäure** . . .	**157—158** < -15	**153** **50**	
Cinchonidin . .	**210** **100**	**Chlorurethan** . .	**102** **15**	**101** **40**	
Dulcit	**188** **80**	**Rechtskampfersäure**	**171** **120**	**159** **70**	**153**
Mannit	**166** **40**	**Santonin**	**170** **40**	**120** **50**	
Narkotin . . .	**175** **140**	**4-Brom-1-dinitrobenzol**	**59,5** **0—20**	**34,8** **20—25**	
Resorcin	**110** **−10**	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.	**48** **−40**	**33** **−60**	
Vanillin	**81** **0**				
		Triphenylmethan .	**stabil** **30**	**instabil** **−10**	

Digitized by Google

Bei 8 Stoffen treten je zwei Formen auf, und bei 5 von ihnen liegt die Temperatur des Maximums der Kernzahl der instabileren Form über der des Maximums der stabileren, während in drei Fällen die umgekehrte Beziehung zutrifft, die nicht im Sinne der Stufenregel liegt.

Da die Bildung eines Kristallisationszentrums im Vergleich zur Anzahl der vorhandenen Moleküle ein sehr seltenes Ereignis ist, so müssen entweder viele Bedingungen erfüllt sein, oder es muß die Zahl der zur Kristallisation befähigten Moleküle eine sehr kleine sein, damit es zur Bildung eines Zentrums kommt. Verfolgt man die zweite Alternative, so wäre anzunehmen, daß nur ein kleiner Teil der Moleküle befähigt ist, sich im Raumgitter einzuordnen, und daß zur Bildung des ersten Zentrums das Zusammentreffen einer Anzahl, etwa von 8 Molekülen dieser Art notwendig ist. Durch diese Bedingungen würde das Ereignis der Kernbildung ein relativ seltenes Ereignis werden, das noch seltener würde, wenn bezüglich der Art des Zusammentreffens einschränkende Vorschriften gemacht würden, wie betreffs der Geschwindigkeit der zusammenstoßenden Moleküle oder der Richtungen, in denen sie aufeinander stoßen. Auch wenn diese Bedingungen hinreichen, um die relativ geringe Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Zentrums zu deuten, so ist doch der Prozeß dieser Bildung ein so verwickelter, daß eine einfache Beziehung seiner Wahrscheinlichkeit zur Stabilität der gebildeten Form nicht zu erwarten ist.

Der Beweis, daß es sich bei der Kernbildung um einen Vorgang handelt, der den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit unterworfen ist, ist erbracht: 1. wenn die Kernzahlen einzelner Versuche in derselben Weise um einen Mittelwert schwanken, sowie andere dem Zufall unterworfene Ereignisse, beispielsweise die Summen der Augenzahlen verschiedener Würfel um ihren Mittelwert schwanken. 2. Wenn die relativen Schwankungen der Kernzahlen um ihren Mittelwert mit zunehmender Kernzahl abnehmen, wie das bei den anderen dem Zufall unterworfenen Ereignissen der Fall ist.

Zur Untersuchung der ersten Frage wurden die Kernzahlen im unterkühlten Piperonal (Schp. 37°) bestimmt, die nach der im folgenden beschriebenen Behandlung des Stoffes von P. Othmer[1] gezählt wurden.

Die Temperatur des Schmelzbades war 50°, die, bei welcher

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **91**, 219 (1915).

Digitized by Google

die Kerne entstanden, 25°, die zur Entstehung der Kerne nötige Zeit 0.5 Minuten. Um ein Ineinanderwachsen der Kerne zu verhindern, wurde der Stoff zur Zählung derselben in ein Bad von 35° gebracht. Zwischen je zwei Versuchen kristallisierte der Stoff bei Zimmertemperatur vollständig aus.

Zum Vergleich sind die Einzelereignisse einer typischen Kollektivreihe, deren Einzelereignisse dem Zufall unterworfen sind, mitgeteilt. Wählt man eine solche Reihe von Ereignissen, die nahezu denselben Mittelwert besitzen, den die gefundene Kernzahl am Piperonal hat, so wäre zu erwarten, daß die Ereignisse des gewählten Beispiels in derselben Weise um einen Mittelwert schwanken, wie die Kernzahlen des Piperonals, wenn deren Schwankungen lediglich dadurch bedingt sind, daß die Kernzahl ein dem Zufall unterworfenes Ereignis darstellt. Als Kollektivreihe von Ereignissen wurden 50 Würfelungen mit je 6 Würfeln gewählt und die Summe der bei jedem Wurf geworfenen Augen gebildet, da der Mittelwert dieser Augensummen, 19.40, dem Mittelwert der Kernzahl des Piperonals bei obigen 50 Versuchen, 19,44, nahe kommt.

Die höchste vorkommende Kernzahl ist 27, die höchste Augensumme ist ebenfalls 27; die geringste Kernzahl ist 11, die kleinste Augensumme 10. Die Verteilung der Kernzahlen und Augensummen gibt nachstehende Tabelle.

Kernzahl	Anzahl d. Versuche	Summe von je 6 Versuchen	Augensumme	Anzahl d. Würfelungen	Summe von je 6 Versuchen
10	0	9	10	1	7
11	1		11	0	
12	1		12	1	
13	3		13	2	
14	3		14	2	
15	1		15	1	
16	2	25	16	2	25
17	5		17	9	
18	6		18	3	
19	3		19	7	
20	4		20	3	
21	5		21	1	
22	5	16	22	5	18
23	0		23	4	
24	3		24	3	
25	5		25	5	
26	2		26	0	
27	1		27	1	

Digitized by Google

Die Anzahl gleicher Abweichungen ist am größten in der Nähe des Mittelwertes, am kleinsten an den Extremwerten der Abweichungen. In beiden Versuchsreihen liegen im mittleren Drittel der Abweichungen 25, auf die äußeren Drittel entfallen also insgesamt nur 50 % aller Abweichungen. Ferner entfallen auf dasjenige Extremwertdrittel, in dem die hohen Kernzahlen bzw. Augensummen liegen, 16 bzw. 18 Abweichungswerte, in dem Drittel der geringen Kernzahlen bzw. Augensummen liegen nur 9 bzw. 7 Werte. Mit anderen Worten: die Schwankungen unter den niederen Kern- und Augenzahlen sind beträchtlicher als unter den hohen.

Für diese beiden Reihen von Versuchen bestimmt sich der mittlere Fehler der einzelnen Messung aus der Formel

$$\varepsilon = \pm \sqrt{\frac{S}{n-1}},$$

worin S die Summe der Fehlerquadrate, n die Anzahl der Versuche ist, wie folgt:

Mittlerer Fehler der Kernzahlen $\varepsilon_K = \pm 4.12$
Mittlerer Fehler der Augensummen $\varepsilon_A = \pm 3.90$

Auch diese Werte liegen nahe beieinander. Der wahrscheinlichste Fehler, $^2/_3\,\varepsilon$, ist für die Kernzahlen ± 2.75. Die ihm am nächsten kommenden Werte $+2.6$ und -2.4 bilden zusammen 20 % aller Fehler. Bei den Augensummen ist der wahrscheinlichste Fehler ± 2.6. Die ihm entsprechenden Werte $+2.6$ und -2.4 liefern zusammen 28 % aller Fehler.

Man darf also behaupten, daß zwischen diesen beiden Versuchsreihen eine weitgehende Ähnlichkeit besteht.

Zur Prüfung der zweiten Frage wurden eine kleinere (I) und eine größere (II) Menge Piperonal in Kapillarröhren unter gleichen Umständen untersucht. Der Stoff wurde bei 50° aufgeschmolzen und die bei 30° nach 50 Sekunden entstandenen Kerne gezählt. Sie sind in folgender Tabelle aufgeführt. Die Tabelle zeigt, daß auch hier der Theorie der Wahrscheinlichkeit genügt ist. Die Abweichungen der einzelnen Versuche vom Mittelwert bei einer Kernzahl von 18 haben einen Durchschnittswert von 16 %; bei 33 Kernen im Mittel betragen die Abweichungen nur 3 % und ändern sich weniger als im ersten Fall.

Digitized by Google

Versuchs-Nr.	I.		II	
	Kernzahl	Abweichung	Kernzahl	Abweichung
1	19	+ 6.7 %	32	− 3 %
2	15	−16	33	± 0
3	13	−27	32	− 3
4	18	+ 1	34	+ 3
5	23	+29	32	− 3
6	22	+23.6	34	+ 3
7	15	−15.7	35	+ 6
8	18	+ 1	34	+ 3
9	14	−21.4	32	− 3
10	21	+18	32	− 3
Mittel	17.8	15.9 %	33.0	3 %

d) *Die Abhängigkeit des spontanen Kristallisationsvermögens von der Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes.*

Bei einer atomistischen Auffassung der Bildung von Kristallisationszentren ist die Annahme naheliegend, daß vom Schmelzpunkte aus mit zunehmender Unterkühlung die Kernzahl von sehr kleinen Werten anwächst. Es ist aber auch die Vermutung ausgesprochen worden, daß sie zuerst in einem gewissen Temperaturintervall den Wert Null hat, und dann erst mit sinkender Temperatur anwächst. Das Unterkühlungsintervall, in dem die Kernzahl Null sein soll, wurde als Gebiet der Metastabilität bezeichnet. In diesem Gebiete soll keine andere Ursache als die Berührung mit der anderen Phase die Umwandlung bewirken.[1] Die Ansicht gründet sich auf mißverstandene Beobachtungen am Salol und Phenol, bei denen die Kernzahl in der Nähe des Schmelzpunktes auf so kleine Werte sinkt, daß der Anschein erweckt wird, die Kristallisation könne überhaupt nicht mehr spontan erfolgen. Ostwald meinte, daß das metastabile Gebiet für unterkühltes Phenol von 24—42°, dem Schmelzpunkt, reiche. P. Othmer[2] bestimmte die Zeit, die bis zur Bildung des ersten Kernes im geschmolzenen Phenol bei verschiedenen Temperaturen nötig war (s. folgende Tabelle).

Man sieht, daß das metastabile Gebiet durch geduldiges Abwarten des Erscheinens des ersten Kristallisationszentrums sehr erheblich verkleinert werden kann.

---

[1] Ostwald, *Z. phys. Chem.* 22, 302 (1897) u. *Verwandtschaftslehre* 2. Aufl. S. 349.

[2] P. Othmer, *Z. anorg. Chem.* 91, 219 (1915).

Digitized by Google

Phenol, 6 g.

Entstehungs-temperatur der Kerne	Kristallisationszeit in Sekunden					
	Einzelwerte					Mittel
20°	14 13	11 12	17 14	15 11	15 12	13.4
22°	60 30	105 29	45 20	36 21	22 20	38.8
26°	300 440		100 82		194 814	322
30°	120 4200		1620 5580		840 4500	2810

Phenol, 30 g.

Entstehungs-temperatur der Kerne	Kristallisationszeit in Sekunden				
	Einzelwerte				Mittel
30°	40	30	30	32	33
35°	840	420	780	1320	820

Bei anderen Stoffen kann man die Kernbildung noch viel näher an den Schmelzpunkt heran verfolgen. So fand Othmer für 1 g Laurinsäure (Schp. 43.2°) bei folgenden Temperaturen die Zeiten Z in Sekunden, die bis zum Eintritt der Bildung des ersten Kernes verflossen.

Temperatur °	40.00	41.00	41.50	42.00	42.60	42.70	42.80
Z (Sekunden)	2.5	3.5	5.5	10.0	95	120	1200

Die Kristallisation der Laurinsäure tritt also noch 0,4° unterhalb des Schmelzpunktes ein.

Wenn auch ein größeres Unterkühlungsgebiet, in dem die Kernzahl Null wird, nicht existiert, so könnte ein solches Gebiet von einigen Zehntelgraden unterhalb des Schmelzpunktes doch bestehen, weil mit abnehmender Größe eines Kristalles seine Gleichgewichtstemperatur mit der Schmelze erniedrigt wird. Es wäre von Interesse, die Unterkühlung zu ermitteln, bei der die Kernzahl bei Stoffen, die sich besonders wenig unterkühlen lassen, verschwindend klein wird, und diese Unterkühlung mit der Schmelzpunkterniedrigung zu vergleichen, die durch Abnahme der Korngröße bewirkt wird. Auf diesem Wege könnte man eine Vorstellung von der Größe der Kristallisationszentren gewinnen.

Digitized by Google

e) *Der Einfluß der Temperatur, bis zu der die Schmelze erhitzt wurde, auf die Zahl der Kristallisationszentren.*

Wenn der Vorgang der Kristallisation aus zwei Vorgängen besteht, bei denen die Moleküle erstens Energie verlieren, indem sie selbst anisotrop werden, und sich dann zweitens in das Raumgitter eingliedern, so würde die Möglichkeit vorliegen, daß in einer unterkühlten Schmelze eine geringe Zahl von anisotropen Molekülen existiert. Dann ist zu erwarten, daß ihre Zahl mit steigender Temperatur abnimmt, und daß auch oberhalb des Schmelzpunktes ihre Anzahl noch eine merkliche ist. Trifft das zu, so muß die Zahl der Kristallisationszentren, die bei einer bestimmten Unterkühlung entstehen, mit wachsender Temperatur, auf welche die kristallisierte Masse nach dem Schmelzen erhitzt wurde, erheblich abnehmen.

Durch eine Untersuchung von P. Othmer ist diese Abhängigkeit der Kernzahl in der Tat aufgefunden worden. Das Piperonal (Schp. 37°) eignet sich wegen seiner reproduzierbaren Kernzahl besonders zu solchen Versuchen. Drei Röhren mit 0.13, 0.7 und 0.4 g Piperonal wurden auf je eine Minute in Bäder verschiedener Temperaturen gebracht und dann auf 24.3° während einer halben Minute zur Bildung von Kernen abgekühlt, die bei 35° entwickelt und gezählt wurden. Die Kernzahlen sind in folgender Tabelle auf je 1 g Piperonal reduziert.

Erhitzungs-temperatur	Kernzahlen			Mittel
	I.	II.	III.	
40°	206	236	282	228
50°	164	175	196	178
60°	65	67	92	75
65°	44	43	44	44
70°	34	29	35	33

Je höher die Temperatur war, auf die die Schmelze vor ihrer Unterkühlung erhitzt wurde, desto kleiner ist die Zahl der in ihr unter denselben Verhältnissen gebildeten Kerne.

Mit der Dauer des Erhitzens nimmt die Kernzahl deutlich ab, wie zu erwarten ist. Ferner konnte gezeigt werden, daß der kernreichere Zustand der Schmelze durch Abkühlung oberhalb des Schmelzpunktes sich nicht wieder herstellt.

Auch bei anderen Stoffen, beim 4-Brom-1,3-dinitrobenzol, Betol und der Palmitinsäure konnte die Abnahme der Kernzahl

Digitized by Google

mit wachsender Temperatur der Erhitzung der Schmelze vor ihrer Unterkühlung gezeigt werden.

f) *Abnorme Abhängigkeit des spontanen Kristallisationsvermögens von der Zeit.*

In der Regel ist die Zahl der Kristallisationszentren, die sich bei einer bestimmten Unterkühlung bilden, proportional der Zeit. Bei den Fettsäuren und ihren Estern wächst aber die Kernzahl sehr viel schneller an als proportional der Zeit. Außerdem nimmt sie mit der Höhe der Erhitzung über dem Schmelzpunkte und mit der Erhitzungsdauer ab. Als Beispiel sei die Kernzahl der Palmitinsäure[1] angeführt.

Temperatur vor der Unterkühlung	Palmitinsäure, Schmelzpunkt 62°									
	Dauer der Unterkühlg.	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0	Min.
75° 1 Min.	Grad der Unterkühlung 1.5°	0	0	0	1	4	14	>37	>80	Kerne
	1.6°	0	0	0	8	8	21	—	—	„
	2.0°	20	>40	—	—	—	—	—	—	„
100° 1 Min.	1.5°	0	0	0	0	0	3	11	28	„
	1.7°	0	0	0	4	8	18	>40	—	„
	2.0°	2	18	—	—	—	—	—	—	„

Diese Abnormität tritt bei denjenigen Stoffen auf, bei denen der Ausdruck $\frac{M \cdot r_p}{T_s}$ bedeutend größer als 13.5 cal ist. Hier bezeichnet r_p die Schmelzwärme pro 1 g, T_s die Schmelztemperatur und M das Molekulargewicht. Wenn dieser Ausdruck seinen normalen Wert hat, so enthält die Schmelze wahrscheinlich nur eine Molekülart. Ist er größer oder kleiner, so gehen wohl Umwandlungen in der Schmelze bei der Kristallisation vor sich, welche unter Wärmeentwicklung oder Wärmebindung verlaufen. Daß diese Reaktionen bei den Fettsäuren relativ langsam verlaufen, darauf weist das schnelle Anwachsen der Kernzahl mit der Zeit hin.

g) *Der Einfluß des Druckes auf die Kernzahl.*

Die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Kristallisationszentrums in einer unterkühlten Schmelze ist im Vergleich zur vorhandenen Anzahl von Molekülen eine außerordentlich geringe.

[1] P. Othmer, *Z. anorg. Chem.* **91**, 235 (1915).

Digitized by Google

Hieraus darf man schließen, daß außer der Bedingung des günstigen Zusammentreffens der für die Bildung eines Kristallisationszentrums hinreichenden Anzahl von Molekülen noch weitere Bedingungen erfüllt sein müssen, welche die Wahrscheinlichkeit seiner Bildung herabdrücken. Eine solche Bedingung ist folgende. Nicht alle Moleküle sind bei ihrem günstigen Zusammentreffen befähigt, ein Kristallisationszentrum zu bilden, sondern nur eine relativ sehr geringe Anzahl, die von der Natur des Stoffes und der Temperatur abhängt. Diese Moleküle mögen als anisotrope bezeichnet werden und ihnen folgende Eigenschaften zugeschrieben werden. Die Differenz ihres Volumens gegen das der isotropen pro 1 g sei gleich $\Delta v'$ und gleich der Volumenänderung Δv bei der Kristallisation, und die betreffende Umwandlungswärme R_p' sei gleich der Schmelzwärme R_p. Dann würden die $p\,T$-Linien für gleiche Konzentrationen anisotroper Moleküle den Schmelzkurven parallel verlaufen, da auch für das Gleichgewicht zwischen isotropen und anisotropen Molekülen die Gleichung von Clausius-Clapeyron gilt. Für einen Parallelismus der Schmelzkurve mit den Kurven gleicher Konzentration anisotroper Moleküle wäre übrigens schon das Zutreffen der Beziehung: $\frac{\Delta v'}{R_p'} = \frac{\Delta v}{R_p}$ hinreichend. Da gleichen Konzentrationen der anisotropen Moleküle auch gleiche Kernzahlen entsprechen sollten, so würden auch die $p\,T$-Kurven gleicher Kernzahl den Schmelzkurven parallel laufen, oder bei wachsendem Druck hätte bei gleichen Unterkühlungen die Kernzahl denselben Wert.

M. Hasselblatt[1] gelang es, diese Forderung experimentell zu prüfen. Betol hat bei $p = 1$ kg und 34° dieselbe Kernzahl wie bei $p = 1000$ kg und 59°. Durch die Drucksteigerung von 1 auf 1000 kg steigt der Schmelzpunkt des Betols von 93.0° auf 122.9°, also um 30°, während die Temperatur gleicher Kernzahl durch diese Drucksteigerung um 25° wächst.

Beim Papaverin liegt das Maximum der Kernzahl für $p = 1$ kg bei 40° und rückt für $p = 1000$ kg auf 60° hinauf, wobei sich die Kernzahl selbst nicht merklich ändert; von derselben Größenordnung wird voraussichtlich der Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt sein.

Beim Piperin wurde das Maximum der Kernzahl für $p = 1$ kg bei 35° und für $p = 1000$ kg bei 70° gefunden, aber die Zahl der Kerne hatte sich durch diese Drucksteigerung verdoppelt.

[1] *Z. anorg. u. allg. Chem.* **119** (1921).

Digitized by Google

Jedenfalls gibt es Stoffe, wie Betol und Papaverin, bei denen die $p\,T$-Kurven gleicher Kernzahlen parallel den Schmelzkurven verlaufen. Doch umfaßt diese Regel nicht das ganze Gebiet der Erscheinungen.

3. Die Änderung der Viskosität mit der Unterkühlung.

Mit wachsender Unterkühlung einer Flüssigkeit wächst ihre Viskosität erst langsam und dann in einem gewissen Temperaturintervall außerordentlich schnell. Schließlich wird aus der Flüssigkeit ein hartes, sprödes Glas. Die quantitative Verfolgung der Änderung der Viskosität während dieses Vorganges hat ergeben, daß die Viskosität mit abnehmender Temperatur sehr schnell aber kontinuierlich wächst, während andere Eigenschaften hierbei dieselbe Änderung im flüssigen wie im glasartigen Zustande zeigen. Beispielsweise ändert sich der Ausdehnungskoeffizient von Betol oder Piperin bei diesem Vorgange nicht merklich.

Man ist also berechtigt, die Gläser als unterkühlte Flüssigkeiten aufzufassen.

Die Fallgeschwindigkeiten kleiner Kugeln in den viskosen Flüssigkeiten sind umgekehrt proportional ihrer Viskosität. Solche Bestimmungen für Betol und Piperin findet man Z. phys. Chem. Bd. 28, S. 22. In Fig. 110 sind die Zeiten in Sekunden angegeben, in denen ein dünnes Glasstäbchen durch die Kraft von 0.087 g um 1.02 mm bei verschiedenen Temperaturen in den viskosen Schmelzen bewegt wurde.

Verschiebt man die Kurven aller Stoffe bis auf die des Piperins

	Beginn der Bewegung	Geschwindigkeit von 1.02 mm in 100 Sek.	Schmelzpunkt	Temperaturen maximal. Kernzahl
Piperin	37.0	44.9	127	40
Betol	2.1	6.4	95	20
Alphol	3.4	9.6	80.4	—
Peucedamin	− 1.8	1.5	81	0?
Kokain	10.0	15.6	98	—
Santonin	46.2	—	170	42
Narkotin	64.5	—	175	140
Allylthioharnstoff	− 7.5	—	74	0 u. −20
Chlorurethan	5.5	—	102	40
Chinasäure	36.8	—	161	60
Papaverin	47.3	53.0	147	—
Brucin	125.2	132.2	178	—
Rohrzucker	108.6	113.3	160	—

Digitized by Google

parallel sich selbst, bis sie in einem Punkt die Piperinkurve treffen, so erhält man ein engbegrenztes Bündel, aus dem nur die Kurven des Betols und des Traubenzuckers herausfallen. Von ein und derselben Größe der Viskosität an hängt die Viskosität bei verschiedenen Flüssigkeiten in nahezu gleicher Weise von der Temperatur ab.

In vorstehender Tabelle sind die Temperaturen, bei denen der

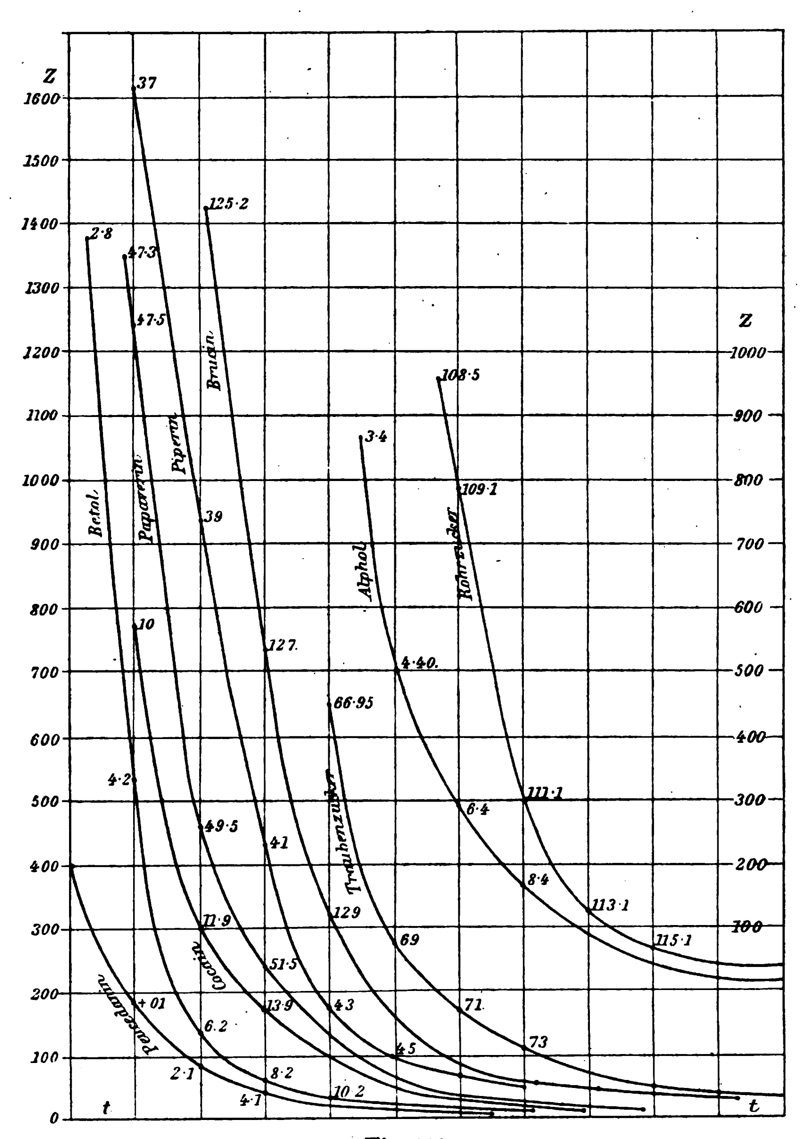


Fig. 110.

Beginn der Bewegung des Stäbchens bemerkt wurde, und die Temperatur, bei der sich das Stäbchen in 100 Sek. 1.02 mm bewegte, sowie die Schmelzpunkte und die Temperaturen maximaler Kernzahl aufgeführt. Auf gleiche Viskositäten beziehen sich die mit Hilfe der Fig. 110 interpolierten Temperaturen einer Geschwindigkeit der Stäbchenbewegung von 1.02 mm in 100 Sek.

Man sieht, daß die Temperatur der beginnenden Erweichung im Mittel 90° unter dem Schmelzpunkt liegt. Doch schwankt die Differenz zwischen der Schmelztemperatur und der beginnenden Bewegung von Stoff zu Stoff recht erheblich. Beim Santonin und Narkotin steigt sie auf 120°, beim Brucin und Rohrzucker fällt sie auf 50°.

Ferner bemerkt man, daß die Flüssigkeitsteilchen manchmal gerade bei Temperaturen, bei denen sie die größte Fähigkeit, sich zu Kristallen zu gruppieren, haben, ihre Beweglichkeit kleinen äußeren Kräften gegenüber verlieren. Doch kommt es auch vor, daß in der unbeweglichen Schmelze das spontane Kristallisationsvermögen sein Maximum erreicht, siehe Santonin und die eine Modifikation des Allylthioharnstoffs. Dagegen findet sich manchmal das Maximum der Kernzahl bei Temperaturen weit über dem Erweichungsgebiet der glasigen Flüssigkeit, besonders bei Narkotin, Chlorurethan, Chininsäure usw. Jedenfalls liegen die Temperaturen größter Befähigung zur spontanen Kristallbildung nicht bei Temperaturen gleicher innerer Reibung.

Der Grund des Maximums der Kernzahl ist im Anwachsen der Viskosität mit zunehmender Unterkühlung zu erblicken. Je größer die Viskosität wird, um so mehr vermindert sich die Fähigkeit der Moleküle zu Umgruppierungen, und dadurch auch die Kernzahl. Verschwindet schließlich die Fähigkeit, Kerne zu bilden, so wird durch die hohe innere Reibung eine Stabilität des Glases vorgetäuscht, die ihm, thermodynamisch betrachtet, gar nicht zukommt.

a) *Die Abhängigkeit der Viskosität vom Druck.*

Über den Einfluß des Druckes auf die Viskosität von Flüssigkeiten liegen Arbeiten vor von Warburg und von Babo[1], Röntgen[2], Warburg und Sachs[3], Cohen[4], Hansen[5] und Faust.[6]

[1] *Wied. Ann.* 17, 390 (1882).
[2] *Ibid.* 22, 510 (1884).
[3] *Ibid.* 22, 518 (1884).
[4] *Ibid.* 47, 666 (1892).
[5] *Dissertation.* Tübingen 1900.
[6] *Z. phys. Chem.* 86, 479 (1914) u. *Göttinger Nachr.* 1913. S. 489.

Digitized by Google

Die Arbeiten der Erstgenannten beschäftigen sich hauptsächlich mit dem Druckeinfluß auf die Viskosität des Wassers, der bis zu Drucken von 900 kg verfolgt wurde, während von Faust der Druckeinfluß auf die Viskosität von Äther, Schwefelkohlenstoff und Alkohol bis 2000 kg gemessen wurde.

Bei Temperaturen unter 40° wird die Viskosität des Wassers durch kleinere Druckänderungen verkleinert und oberhalb 400° vergrößert wie bei allen anderen Flüssigkeiten. Auf der Viskositätsisotherme des Wassers bei 0° befindet sich ein Minimum, das sich mit wachsender Temperatur zu kleineren Drucken verschiebt und bei etwa 40° auf den Druck $p = 1$ kg fällt.

Die Untersuchung von Faust ergab, daß auf den isometrischen Linien, also bei unveränderlichem Volumen, die Viskosität des Äthers und Schwefelkohlenstoffs sich nicht ändert.

Der Einfluß der Drucksteigerung von 1—2000 kg auf die Viskosität dieser Flüssigkeiten ist ein ganz erheblicher. Bei 0° erhöht sich die Viskosität auf etwa den dreifachen Wert. Da auf den isometrischen Kurven die Temperatur bei gleicher Druckzunahme stärker ansteigt als auf den Schmelzkurven, so wird mit wachsendem Druck in den Zustandspunkten auch der ansteigenden Teile der Schmelzkurve die Schmelze viskoser, wenn die Viskosität bei gleichem Volumen denselben Wert hat. Bei Drucken oberhalb des Maximums der Schmelzkurve würde die Viskosität der Schmelze mit wachsendem Druck auf der Schmelzkurve erst recht zunehmen, weil hier zu ihrer Zunahme infolge wachsenden Druckes noch eine Zunahme infolge abnehmender Temperatur hinzukommt. Daher würde in diesen Gebieten die Schmelze häufig richtiger als fester isotroper Körper zu bezeichnen sein.

4. Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit.

(Abgekürzt K.G.)

Die Tatsache, daß die Kristalle Polyeder sind, beweist, daß die K.G. von der Richtung abhängt, denn wäre sie unabhängig von derselben, so wären die Kristalle von einer Kugelfläche begrenzt. Die Richtung, auf die sich die K.G. bezieht, fällt mit der Senkrechten auf der parallel sich selbst beim Wachstum fortrückenden Fläche zusammen und die Abstände der Kristallflächen vom Kristallisationszentrum in verschiedenen Richtungen stehen im Verhältnis der linearen K.G.

Digitized by Google

Man hat auch eine andere K.G., welcher der Charakter eines Vektors abgeht, zu bestimmen gesucht und zu diesem Zweck den Stoff in ein Dilatometer gebracht, um aus der Änderung des Volumens pro Zeiteinheit die Menge des Kristallisierenden abzuleiten. Doch hängt diese „räumliche“ Geschwindigkeit von der Anzahl Kristallisationszentren im Stoff, ihrer Lage zueinander und den Bedingungen der Entziehung der Kristallisationswärme ab. Diese Bestimmungen ergaben infolgedessen nicht übereinstimmende Resultate.

Vergleicht man die Gestalt von Kristallen desselben Stoffes, die sich langsam oder schnell gebildet haben, so bemerkt man, daß der Kristall bei langsamer Bildung bedeutend flächenreicher ist. Langsam bildet sich ein Kristall aus einer wenig unterkühlten Schmelze oder aus einer wenig übersättigten Lösung, schnell aus tiefer unterkühlten Schmelzen und stärker übersättigten Lösungen. Hieraus folgt, daß die K.G. der verschiedenen Flächen in verschiedener Weise von den Bildungsbedingungen abhängen. Wäre das Verhältnis der verschiedenen Geschwindigkeitsvektoren bei verschiedenen Bedingungen dasselbe, so müßten alle Flächen sich einander parallel um gleiche Strecken verschieben und die äußere Begrenzung eines Kristalls könnte nicht von den Bedingungen seiner Bildung abhängen. Sind aber die verschiedenen Geschwindigkeitsvektoren verschiedene Funktionen der Unterkühlung bei der Kristallisation aus der reinen Schmelze des Kristalls oder der Übersättigung bei der Kristallisation aus einer Lösung, so muß sich die äußere Begrenzung des Kristalls mit diesen Veränderlichen ändern, indem die Flächen der Geschwindigkeitsvektoren, die schneller mit jenen Veränderlichen zunehmen, die Entwicklung anderer Flächen unterdrücken. Um das Wachstum eines Kristalls in seiner reinen Schmelze bei verschiedenen Temperaturen beschreiben zu können, wäre also die Abhängigkeit aller seiner Geschwindigkeitsvektoren von der Temperatur zu ermitteln. Die Lösung dieser Aufgabe ist noch im weiten Felde. In Wirklichkeit ist es bisher nur gelungen, bei Stoffen, deren Schmelzen sich stark unterkühlen lassen, den größten Vektor für nur eine Temperatur, nämlich die des Schmelzpunktes, zu messen und von seiner wahren Temperaturabhängigkeit ein richtiges Bild zu erhalten.

D. Gernez[1] führte die ersten Messungen der linearen K.G. in Abhängigkeit von der Unterkühlung der Schmelze aus. Zu diesem Zwecke dient ein U-förmiges Glasrohr mit einer Skala, auf der die

[1] D. Gernez, *Compt. rend.* **95**, 1278 (1882).

Digitized by Google

Bewegung der sichtbaren Grenze zwischen der unterkühlten Schmelze und den Kristallen verfolgt wird. Die Kristallisation der Schmelze wird durch Impfung hervorgerufen. Gernez maß die K.G. des rhombischen Schwefels und des gelben Phosphors. Es ergab sich, daß in beiden Fällen die K.G. mit wachsender Unterkühlung, also mit abnehmender Temperatur, zunimmt. Die Ursache dieser beispiellosen Temperaturabhängigkeit einer Umwandlungsgeschwindigkeit blieb unaufgeklärt, und nachdem B. Moore[1] gefunden hatte, daß die K.G. des Phenols und der Essigsäure vom Durchmesser (zwischen 1 und 7 mm) des Rohres, in dem die Kristallisation vor sich geht, unabhängig ist, gewöhnte man sich daran, in diesem merkwürdigen Befunde die wahre Temperaturabhängigkeit der K.G. zu erblicken.

Die Versuche von Gernez und Moore erstrecken sich aber nur auf ein kleines Temperaturintervall (von ca. 20⁰) unter dem Schmelzpunkt des betreffenden Kristalls. Als bei einer Untersuchung des Verfassers mit J. Friedländer dieses Temperaturintervall bedeutend vergrößert wurde, ergaben sich neue Resultate, die zur richtigen Deutung der Temperaturabhängigkeit der K.G. verwertet werden konnten.

Fig. 111 gibt die Abhängigkeit der K.G. für Stoffe mit erheblicher K.G. von der Badtemperatur, bei der die Kristallisation in der unterkühlten Schmelze vor sich geht. Die K.G. wächst, wie Gernez früher gefunden hatte, mit der Unterkühlung, sie wird aber von 20—30⁰ Unterkühlung an von der Temperatur der Schmelze unabhängig.

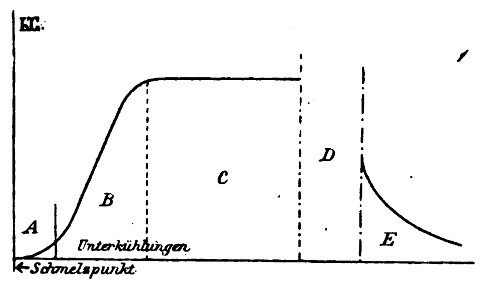


Fig. 111.

Das Benzophenon konnte, weil das spontane Kristallisationsvermögen seiner Schmelze besonders gering ist, bis 100⁰ unter seinem Schmelzpunkt untersucht werden, wobei sich ergab, daß die K.G. desselben bei etwa 100⁰ Unterkühlung stark abnimmt und im Äther-Kohlensäurebade unmerklich kleine Werte besitzt. Taucht man ein Rohr von 1 mm Durchmesser, gefüllt mit flüssigem Benzophenon von 0⁰, in dem die Kristallisation mit konstanter maximaler

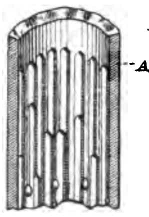
---

[1] B. Moore, *Z. phys. Chem.* 12, 545 (1893).

K.G. (ca. 55 mm pro 1 Minute) vor sich geht, in ein Alkohol-Kohlensäurebad, so wird die Kristallisation alsbald gehemmt, bei der Erwärmung wird die Bewegung der Grenze zwischen Flüssigem und Kristallisiertem bei etwa -35^0 merklich und steigt dann bei weiterer Erwärmung schnell auf ihren konstanten maximalen Wert. Diese Temperaturabhängigkeit ist, wie die Untersuchung zahlreicher anderer Stoffe zeigte, typisch für alle Stoffe, deren maximale K.G. mehr als 3 mm pro Minute beträgt.

Im Diagramm Fig. 111 ist die Abhängigkeit der K.G. von der Temperatur des Bades, gezählt vom Schmelzpunkt des Kristalls, nach tieferen Temperaturen hin für solche Stoffe dargestellt.

Im Temperaturgebiet A, $1-5^0$ unterhalb des Schmelzpunktes, bilden sich von der Impfstelle aus größere, flächenreiche Kristalle, deren Achsen zur Rohrachse sehr verschieden gerichtet sind. Infolgedessen erhält man wenig übereinstimmende Werte der K.G., die mit der Annäherung an den Schmelzpunkt schnell abnehmen. Thermische Konvektionsströme oder solche, die durch geringe Beimengungen fremder Stoffe in der Schmelze verursacht werden, sind hier von großem Einfluß sowohl auf die K.G., als auch auf die Form der Kristalle. Die Konvektionsströme beschleunigen hier die Kristallisation. In einem breiteren Rohr von 3 mm Durchmesser schritt die Kristallisation des Benzophenons 1^0 unter dem Schmelzpunkt um 10 cm pro 24 Stunden von unten nach oben vor, während in einem Rohr von 0.5 mm Durchmesser, in dem sich die Konvektionsströme weniger gut ausbilden können, dazu 3·24 Stunden nötig waren. Dabei sammeln sich schließlich die Beimengungen im obersten Teil des Rohres an, wodurch durch Erniedrigung des Schmelzpunktes die Kristallisation schließlich ganz zum Stillstand gelangt.



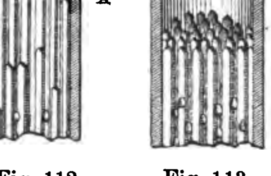


Fig. 112. Fig. 113.

Im Gebiet B, etwa $5-30^0$ unterhalb des Schmelzpunktes, bilden sich im Rohr eine Anzahl parallel der Rohrachse gerichteter Säulen, die vornehmlich an ihren Enden wachsen, wodurch lange Kristallfäden entstehen. Im Anfang des Gebietes B liegen die Kristallfäden ausschließlich an den peripheren Teilen des Flüssigkeitszylinders, von denen die Kristallisationswärme schneller abgeführt wird, als aus den zentralen Teilen. Bei Stoffen mit großer K.G. wachsen hier ein oder einige Kristallfäden spiralförmig

Digitized by Google

an der Rohrwand. Die Verteilung der Kristallfäden im Rohr gibt für einen mittleren Teil des Gebietes *B* Fig. 112, und für den Anfang der Gebietes *C* Fig. 113. Während im Gebiet *B* die Kristallfäden hauptsächlich an den Rohrwänden wachsen, füllt sich im Gebiet *C* mit fallender Badtemperatur das Innere des Rohres mit Kristallfäden, zwischen denen sich in einiger Entfernung von der sichtbaren Kristallisationsgrenze *A* Hohlräume durch die Kristallisationskontraktion oder durch Ausscheidung von Gasblasen bilden.

Im Temperaturgebiet *D* sind stationäre K.G. unter den Bedingungen des Wärmeabflusses, wie sie durch Versuche in Glasröhren gegeben sind, nicht zu beobachten. Im Temperaturgebiet *E*, über dem der fallende Teil der Kurve der K.G. liegt, erkennt man durch den Augenschein, daß zwischen den Kristallen keine Flüssigkeit verbleibt, sondern die ganze Menge der Flüssigkeit in der sichtbaren Kristallisationsgrenze kristallisiert. Die Grenze zwischen der Schmelze und den Enden der Kristallfäden ist hier konvex zur Schmelze gekrümmt, weil die peripheren Teile kälter als die zentralen sind.

Die Änderung der Verteilung der Kristalle in der Kristallisationsgrenze und die Änderung der linearen K.G. mit der Unterkühlung führen zu folgenden Schlüssen:

1. Die Kristallisation wird im Gebiet *B* durch die freiwerdende Wärme gehemmt. Durch Erwärmung der Flüssigkeitsschichten an den sich vorwärts bewegenden Kristallflächen auf die Temperatur des Schmelzpunktes wird die K.G. herabgedrückt. Mit wachsender Unterkühlung wächst das Temperaturgefälle an der Kristallisationsgrenze und damit nimmt die K.G. zu, bis das Temperaturgefälle so stark wird, daß sich die Kristallisation mit der ihr eigentümlichen maximalen Geschwindigkeit entwickeln kann.

2. Im Temperaturgebiet *C* hat die K.G. deshalb einen von der Badtemperatur unabhängigen Wert, weil an der Kristallisationsgrenze in diesem Gebiet eine unveränderliche Temperatur, die des Schmelzpunktes, herrscht.[1] Zur Herstellung dieser Tem-

---

[1] Man hat versucht, die Temperatur in der Grenzschicht zu messen, um auf diesem Wege die Folgerung, daß in ihr die des Schmelzpunkts herrscht, zu prüfen. Da die Dicke des angewandten Drahts des Thermoelements die der Grenzschicht übertraf, so beobachtete man beim Durchschreiten der Grenzschicht durch die Schicht, in die die Lötstelle des Thermoelements tauchte, allerdings ein Ansteigen der Temperatur, aber nie bis auf die Schmelztemperatur. Hieraus zu schließen, daß an der Grenze in den Gebieten *A*, *B* und *C*

Digitized by Google

peratur ist in der Kristallisationswärme der zwischen den Enden der Kristallfäden vorhandenen Flüssigkeit, wie die direkte Besichtigung der sichtbaren Kristallisationsgrenze lehrt und die Rechnung zeigt, eine hinreichende Wärmemenge vorhanden. Bezeichnet t_0 die Temperatur des Schmelzpunktes, c_m'' die mittlere spezifische Wärme des Kristalls, r_0 die Schmelzwärme beim Schmelzpunkt, so ergibt sich die Temperatur t, von der aus noch die Temperatur bis auf den Schmelzpunkt steigen kann, wenn die Flüssigkeit vollständig ohne Wärmeverluste kristallisiert, zu

$$t = t_0 - \frac{r_0}{c_m''} .$$

Könnte die Kristallisation so geleitet werden, daß aus der Kristallisationsgrenze keine Wärme verloren geht, so müßte sie von der Temperatur t an von ihrem konstanten maximalen Wert schnell zu fallen beginnen. In Wirklichkeit aber bemerkt man zweierlei Abweichungen, weil jene Bedingung nicht erfüllt ist.

Bei großen K.G. von mehreren 100 mm pro Minute können, wenn das Rohr nicht sehr eng ist, bei der Kristallisation in der Schmelze, deren Temperatur unter t liegt, die von der Kristallisationsgrenze entfernteren Schichten mit der Zeit sich erwärmen, infolgedessen kann es zu keiner stationären Geschwindigkeit kommen und die K.G. wächst mit der Zeit bis zu ihrem konstanten maximalen Wert, trotzdem die Temperatur der Schmelze sich anfangs unter der Temperatur t befand. (Gebiet D.)

Bei kleinen K.G. unter 4 mm pro Minute ist gewöhnlich die durch Leitung und Strahlung verlorene Wärmemenge so groß, daß es nur zur Ausbildung stationärer Geschwindigkeiten kommen kann und der Abfall der K.G. bei einer Temperatur eintritt, die bedeutend höher liegt als die Temperatur t.

Aus dieser Auffassung der Temperaturabhängigkeit der K.G. er-

---

nicht die Schmelztemperatur herrscht, ist natürlich unzulässig. Da man bekanntlich den Schmelzpunkt als Temperatur des Haltepunkts auf der Abkühlungskurve annimmt, weil seine Temperatur von der Geschwindigkeit der Wärmeableitung unabhängig ist, so folgt hieraus, daß die Gleichgewichtstemperatur sich auf Kosten des Wärmeinhalts der Schmelze sehr schnell herzustellen vermag. Wollte man die Behauptung, daß in der Grenzschicht die Gleichgewichtstemperatur herrscht, wirklich prüfen, so müßte man mit Thermoelementen variabler Masse operieren. Dann würde man finden, daß bei verschwindender Masse des Thermoelements wirklich die Gleichgewichtstemperatur vom Thermoelement erreicht wird.

Digitized by Google

geben sich einige Folgerungen, die durch die Erfahrung bestätigt werden.

a) Wenn die Geschwindigkeit der Kristallisation im Gebiet *B* durch mangelhafte Abfuhr der Kristallisationswärme gehemmt wird, so kann das Resultat Moores, daß die K.G. vom Röhrendurch-

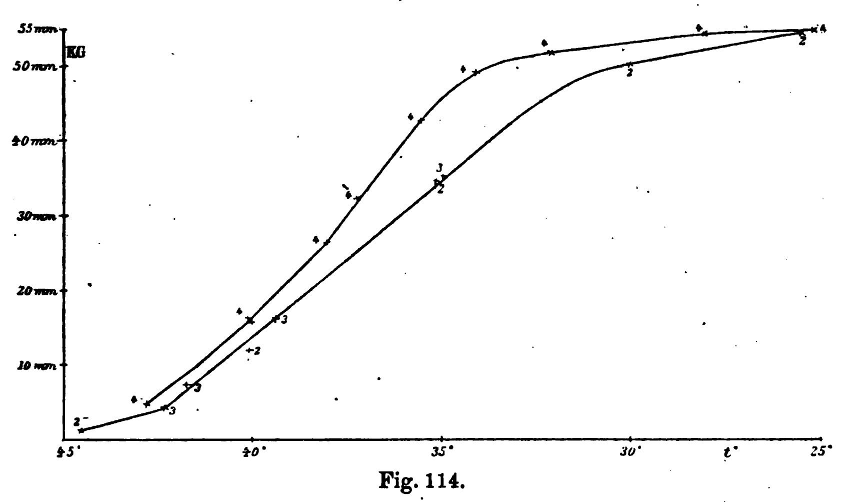


Fig. 114.

messer unabhängig ist, nur bedingte Richtigkeit haben; verringert man den Röhrendurchmesser erheblicher, so muß dadurch im Gebiet *B* ein Anwachsen und im Gebiet *C* eine Abnahme der K.G. hervorgerufen werden, was die Erfahrung bestätigt. Eine noch stärkere Steigerung der K.G. im Gebiet *B* müßte erreicht werden können, wenn man die Wärmeleitung der Stoffe, mit denen die kristallisierende Schmelze in Berührung ist, wesentlich verbessert. Die mit 1, 2 und 3 bezeichneten Punkte der Fig. 114, in der die K.G. des Benzophenons in Abhängigkeit von der Badtemperatur dargestellt ist, geben die K.G. in Glasröhren vom inneren Durchmesser 6, 1 und 0.18 mm. In den Röhren vom Durchmesser 6 und 1 mm ist eine Verschiedenheit der K.G. nicht bemerkbar, im engsten Rohr ist sie aber deutlich vergrößert. Die K.G. in einem ringförmigen Raume zwischen einem Kupferzylinder *AB* und einer Glasröhre *DC* von 0.1 mm Wandstärke (Fig. 115), die mit dem Kupferzylinder durch das Gummirohr *FE* verbunden ist, geben die Punkte 4. Zwischen 32° und 37° bemerkt man eine starke Vergrößerung der K.G., bedingt durch die gute Wärmeleitfähigkeit des Kupfers. Dasselbe

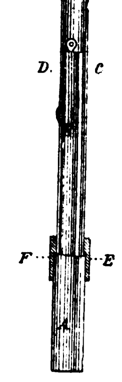


Fig. 115.

Digitized by Google

ergab sich auch für andere Stoffe. Infolgedessen darf man behaupten, daß die für die Gebiete *A* und *B* gemessenen K.G. keine einfache Bedeutung haben, sie sind gleich der maximalen konstanten K.G. minus dem hemmenden Einfluß der Kristallisationswärme, der von den Bedingungen der äußeren Wärmeleitung abhängt. Könnte man diese beliebig vergrößern, so würde in einem sehr feinen Flüssigkeitsfaden die Kristallisation mit der ihr eigentümlichen maximalen konstanten Geschwindigkeit auch bei der Temperatur des Schmelzpunktes vor sich gehen. Die in den Gebieten *A* und *B* wirklich gefundenen K.G. haben für die Feststellung der wahren Temperaturabhängigkeit der K.G. überhaupt keine Bedeutung.

b) Aus jener Auffassung der Temperaturabhängigkeit der K.G. folgt ferner: daß bei gleicher K.G. und annähernd gleichen Bedingungen der äußeren Wärmeleitung die Ausdehnung der Gebiete *A*, *B* mit der Schmelzwärme abnehmen muß. Zur Durch-

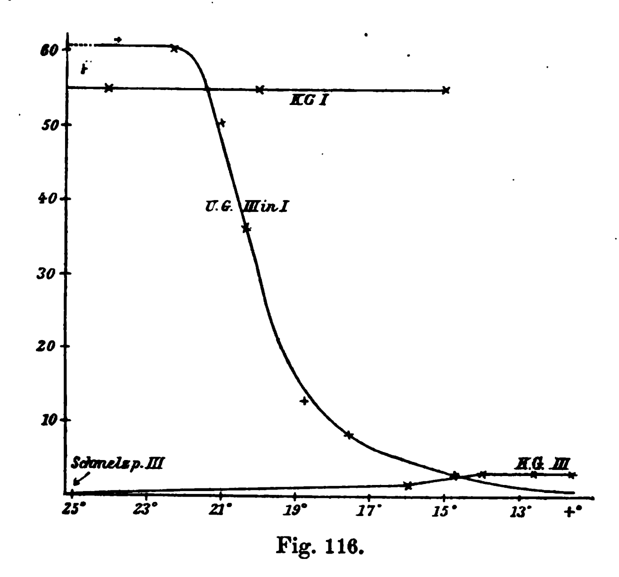


Fig. 116.

führung dieses Vergleiches stehen die K.G. des Benzophenons I vom Schp. 48.3, die des Benzophenons III vom Schmelzpunkt 25.2° und die Umwandlungsgeschwindigkeit des Benzophenons III in das Benzophenon I, die im U-Rohr wie eine K.G. gemessen werden kann, zur Verfügung. In Fig. 116 übersieht man die Abhängigkeit der K.G. des Benzophenons I und III und die der Umwandlungsgeschwindigkeit des Benzophenons III in I in Abhängigkeit von der Badtemperatur. Die Schmelzwärme des

Digitized by Google

Benzophenons I beträgt 23.4 g-cal, die Umwandlungswärme von III in I 3.2 g-cal, also die Schmelzwärme von III 20.2 g-cal. Die Gebiete *A* und *B* erstrecken sich bei der K.G. des Benzophenons I über ein Temperaturintervall von 20°, bei der K.G. des Benzophenons III über 14°. Das Gebiet der konstanten maximalen K.G. des Benzophenons I erstreckt sich über 45°, während das der konstanten maximalen Umwandlungsgeschwindigkeit sich, entsprechend dem kleinen Wert der Umwandlungswärme, nur über 3° erstreckt.

c) Auch die Abhängigkeit kleiner K.G. von der Badtemperatur ergibt sich aus jener Auffassung. Mit der K.G. nimmt die pro Zeiteinheit im U-Rohr freiwerdende Wärmemenge ab, infolgedessen kann das Temperaturgebiet der konstanten maximalen K.G. *C* schließlich zu einem Punkt zusammenschrumpfen, so daß sich ein wirkliches Maximum in der Kurve, welche die Abhängigkeit der K.G., von der Badtemperatur darstellt, bildet.

Fügt man zu flüssigem Triphenylguanidin wachsende Mengen von Phthalid, so wird der Schmelzpunkt des Triphenylguanidins erniedrigt. Infolgedessen sinkt seine maximale K.G., und da diese nur 3.87 mm/Min. beträgt, so kann hier durch Verkleinerung der maximalen K.G. die Abhängigkeit der K.G. von der Temperatur wesentlich beeinflußt werden. In Fig. 117 sind die von Lautz[1]

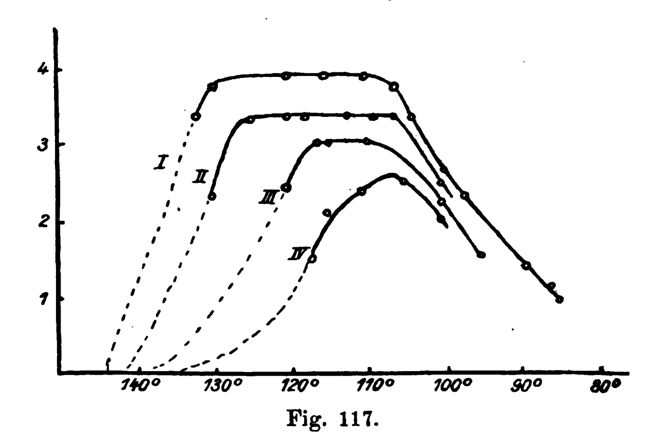


Fig. 117.

Die lineare K.G. der stabilen Form des Triphenylguanidins.

		Schp.
I.	Reines Triphenylguanidin	144.2
II.	Triphenylguanidin mit 5 % Phthalidzusatz	141.2
III.	„ „ 10 „ „	138.2
IV.	„ „ 17.5 „ „	133.7

[1] *Z. phys. Chem.* **84**, 626 (1913).

Digitized by Google

gefundenen Werte der K.G. dargestellt. Mit wachsendem Zusatz an Phthalid, also abnehmender Temperatur des Beginns der Kristallisation, nimmt die maximale K.G. ab, und damit verkleinert sich auch das Temperaturintervall der konstanten maximalen K.G., bis es auf der Kurve IV zu einem Punkt zusammengeschrumpft ist.

Das flache Maximum tritt bei einem Wert der K.G. von etwa 3 mm/Min. auf und sollte bei allen Stoffen mit gleicher Schmelzwärme und gleichem Wärmeleitvermögen bei diesem Werte liegen. Ist die K.G. größer als 3 mm/Min., so bildet sich ein Gebiet konstanter maximaler K.G. aus, wenn sie kleiner ist, so tritt das Maximum auf. Wenn solch ein Maximum der K.G. auftritt, so ist die Grenzfläche zwischen der Schmelze und den Enden der Kristallfäden bei Unterkühlungen, die kleiner sind als die des Maximums der K.G., konkav zur Schmelze gekrümmt, weil die peripheren Teile mehr Wärme verlieren als die zentralen, und daher in ihnen die Kristallfäden schneller wachsen als in den zentralen Teilen. Bei Unterkühlungen, die größer sind als die des Maximums, ist die Grenzfläche konvex zur Schmelze gekrümmt, weil hier die K.G. mit der Unterkühlung nicht zu-, sondern abnimmt.

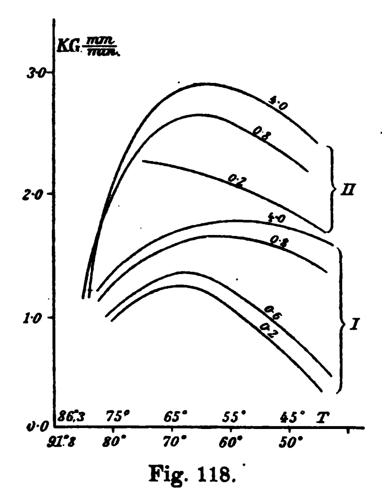


Fig. 118.

Die Temperatur dieses Maximums müßte sich mit Verkleinerung des Rohrdurchmessers dem Schmelzpunkt nähern, da mit Verbesserung des Abflusses der Kristallisationswärme die Temperatur, bei der alles in der Kristallisationsgrenze kristallisiert, erhöht wird. Fig. 118 gibt die K.G. des Salipyrins I vom Schmelzpunkt 91.8⁰ und des Salipyrins II vom Schmelzpunkt 86.3⁰ in Glasröhren verschiedener Durchmesser in Millimeter, die den Kurven beigeschrieben sind, in Abhängigkeit von der Badtemperatur. Die Maxima der Kurven verschieben sich mit abnehmendem Rohrdurchmesser in der Tat zu höheren Temperaturen von 60—72⁰. Die maximalen K.G. nehmen aber auch mit dem Rohrdurchmesser so ab, als ob die Temperatur an der Grenzschicht die des Schmelzpunktes nicht mehr ganz erreiche, und mit der Verkleinerung des Röhrendurchmessers sich von ihr entferne.

Auch auf dem fallenden Ast der Kurven der K.G. in den Tem-

Digitized by Google

peraturgebieten D und E fällt die Temperatur an der Kristallisationsgrenze nicht mit der Badtemperatur zusammen, sondern wird letztere um so mehr übertreffen, je größer die Werte der K.G. sind. Erst bei sehr kleinen K.G. (0.001 mm pro Minute) werden die K.G. in Röhren vom Durchmesser 0.03 und 0.01 mm einander annähernd gleich. Läßt man die Kristallisation auf einer Silberplatte, in die einige Linien geritzt sind, vor sich gehen, nachdem man den Stoff durch Andrücken eines Deckglases in eine möglichst dünne Schicht ausgebreitet hat, so bemerkt man, nachdem die Kristallisation mit einer Geschwindigkeit von 0.001 mm pro Minute eine Stunde lang vor sich gegangen ist, daß die Kristallisationsgrenze in den Rinnen der geritzten Linien und ihrer Nähe der in den dünneren Schichten etwas vorausgeeilt ist. Hieraus folgt, daß die Kristallisationswärme auch bei so kleinen Beträgen der K.G. die Temperatur an der Kristallisationsgrenze merklich steigert. Infolgedessen ist auch die wahre, genaue Temperaturabhängigkeit der K.G. nicht feststellbar. Nur ein Wert dieser Funktion ist der Messung zugänglich, nämlich der der konstanten maximalen K.G., die sich auf die Temperatur des Schmelzpunktes bezieht.

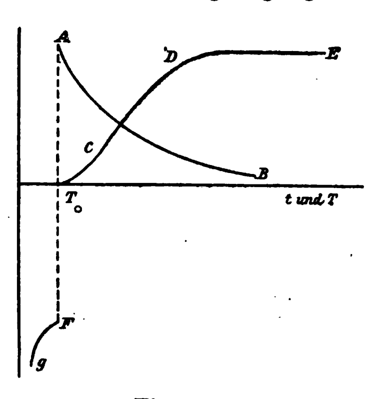


Fig. 119.

Geht man von der Abhängigkeit der K.G. von der Badtemperatur t, welche die Kurve CDE wiedergibt, (Fig. 119) zur wahren Temperaturabhängigkeit derselben über, also zur Abhängigkeit von der Temperatur, die an der Kristallisationsgrenze herrscht, so schrumpft die Horizontale DE zum Punkt A zusammen, und die von dem Einfluß der Kristallisationswärme befreite K.G. nimmt, wie alle anderen Umwandlungsgeschwindigkeiten, mit fallender Temperatur ab. Im Schmelzpunkt ist der K.G. die Schmelzgeschwindigkeit gleich, aber entgegengesetzt. Auch die Schmelzgeschwindigkeit würde mit steigender Temperatur, wie die Kurve GF andeutet, wachsen. Nach der im Diagramm (Fig. 119) gegebenen Auffassung müßte man zur Überhitzung eines Kristalls demselben so schnell Wärme zuführen, daß die Schmelzgeschwindigkeit bei gegebener Temperatur überholt wird. Man sieht ein, daß eine so schnelle Wärmezufuhr, auch wenn geeignete Wärmeüberträger benutzt werden, nur

Digitized by Google

bei sehr kleinen maximalen K.G. möglich wäre. Die große Mehrzahl der kristallisierten Stoffe kann danach nie überhitzt werden.

a) *Das Gebiet der nicht stationären K.G.*

Bei Stoffen von mittlerer K.G. können auf dem fallenden Ast der Kurve der K.G. im Gebiet *D* größere stationäre Geschwindigkeiten nur bei schnellerer Wärmeabfuhr beobachtet werden, und bei Stoffen von größerer und größter K.G. ist es nur möglich, im Gebiet *D* sehr kleine stationäre oder die maximale K.G. zu messen, da hier die stationäre Geschwindigkeit bei einer gewissen Temperatur bei gegebener Wärmeabfuhr in eine beschleunigte Geschwindigkeit übergeht, die im Laufe einiger Sekunden zur maximalen K.G. führt. Die hier vorliegenden Verhältnisse legt folgendes Beispiel klar. In Glasröhren von den angegebenen Dimensionen ging die Kristallisation des Benzophenons I bei langsam steigender Temperatur eines Alkohol-Kohlensäurebades mit Geschwindigkeiten vor sich, die in Fig. 120 in Abhängigkeit von der Badtemperatur dargestellt sind.

Verfolgt man zuerst die K.G. bei steigender Temperatur in demselben Rohre, so bemerkt man, daß anfänglich eine Temperaturänderung einen relativ geringen Einfluß auf die K.G. hat. Hält man hier die Badtemperatur konstant, so geht die Kristallisation mit von der Zeit unabhängiger, also stationärer Geschwindigkeit vor sich. Darauf kommt man zu einer Temperatur, bei der ein plötzliches Ansteigen der K.G. stattfindet. Bis zu dieser Temperatur ist die Kristallisationsgrenze ein glatter, sogar spiegelnder, zur Flüssigkeit hin gewölbter Meniskus. Im Momente der rapiden Zunahme der K.G. wird er gezackt. Zuerst kristallisierte die Flüssigkeit vollständig; im Momente des Anwachsens der K.G. bleibt ein Teil der unterkühlten Flüssigkeit vorläufig flüssig.

Bei der Temperatur des plötzlichen Ansteigens der K.G. wird die Wärmemenge, welche bei der Kristallisation der ganzen in der Grenzschicht vorhandenen Flüssigkeit frei wird, bei der vorhandenen Wärmeleitfähigkeit und unter dem herrschenden Temperaturgefälle noch gerade abgeführt. Oberhalb dieser Temperatur wird aber bei den gegebenen Verhältnissen der Wärmeleitung während der Kristallisation zuviel Wärme frei, als daß die Bewegung der Kristallisationsgrenze stationär bleiben könnte. Es beginnt ein schnelles Anwachsen auf den Wert der konstanten maximalen K.G., entsprechend der

Digitized by Google

Temperatursteigerung auf die Schmelztemperatur in der Grenzschicht.

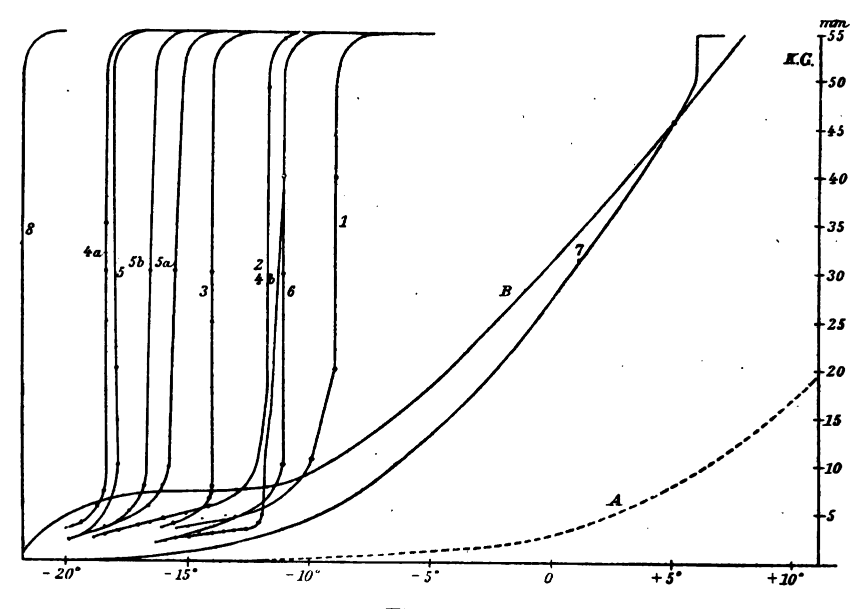


Fig. 120.

Rohr		Durchmesser		Wandstärke	
Rohr	1	Durchmesser	0.7 mm	Wandstärke	0.06 mm
„	2	„	0.6 „	„	0.08 „
„	3	„	0.6 „	„	0.7 „
„	4	„	1.0 „	„	1.5 „
„	5	„	0.9 „	„	1.1 „
„	6	„	0.5 „	„	1.0 „
„	7	„	0.3 „	„	1.0 „

Ändert man nun das Lumen des Glasrohres, so ändert man auch die Menge der bei der Kristallisation der Flüssigkeitszylinder von gleicher Höhe freiwerdenden Wärme. Je weiter das Rohr, bei um so tieferen Temperaturen beginnt die Beschleunigung der Bewegung. In Röhren von 6 mm innerem Durchmesser tritt der Geschwindigkeitsanstieg bei -40^0 und fast unmerklicher K.G. ein, um mit abnehmendem Röhrendurchmesser zu höherem Werte der K.G. und höheren Temperaturen zu steigen.

Die Kurve *B* verbindet alle die Punkte des plötzlichen Ansteigens der K.G. in Röhren verschiedener Durchmesser. Für Glasröhren im Alkohol-Kohlensäurebade gibt die Kurve *B* die Grenze

Digitized by Google

der stationären K.G. *B* würde bei besser leitenden Röhren und besser leitendem Badmaterial sich zu kleineren Werten der K.G. verschieben. Oberhalb *B* sind unter den bezeichneten Bedingungen keine stationären Geschwindigkeiten möglich. Die K.G. bei momentaner, vollständiger Wärmeabfuhr deutet die Kurve *A* an, dieselbe stellt auch die wahre Abhängigkeit der K.G. von der Badtemperatur für den Fall von Gleichheit zwischen der Badtemperatur und der an der Kristallisationsgrenze dar.

Ist die K.G. bis in die Nähe der Kurve *B* gewachsen, so sind die kleinsten Änderungen in den Bedingungen der Wärmeabfuhr von sehr großem Einfluß auf die K.G. Die Kurven 4a und 4b beziehen sich auf dasselbe Rohr, in dem einmal die Kristallisationsgrenze sich aufwärts, das andere Mal abwärts bewegte. Bei derselben Badtemperatur sind die stationären K.G. sehr verschieden, und zwar die bei abwärts gerichteter Bewegung bei ca. 8° tieferer Badtemperatur größer als bei aufwärts gerichteter Bewegung, weil die Bedingungen für Temperatursteigerung an der Kristallisationsgrenze bei abwärts gerichteter Bewegung wegen Mangel an Konvektionsströmungen günstiger sind, als bei aufwärts gerichteter Bewegung. Es wurde auch der Fall beobachtet, daß die Kristallisation bei abwärts gerichteter Bewegung nach Annahme beschleunigter Geschwindigkeit in die Biegung des U-Rohres gelangte und dann nach Übergang in die aufwärts gerichtete Bewegung wieder kleine stationäre Werte der Geschwindigkeit annahm. Dieser Einfluß der Richtung ist aber nur im Gebiet nicht stationärer Geschwindigkeit vorhanden.

Der Übergang von einer kleinen linearen Geschwindigkeit zu einer maximalen kommt auch bei chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten explosibler Gasmischungen vor. Die Verbrennungsgeschwindigkeit kann sich hier zur maximalen Detonationsgeschwindigkeit emporarbeiten. Bei diesen Vorgängen spielt das Anwachsen des Druckes eine Rolle, während er bei der linearen K.G. nicht von Bedeutung ist.

b) *Die Temperaturabhängigkeit der K.G. auf dem fallenden Ast der K.G.-Kurve.*

Die K.G. der meisten Stoffe, die sich tief unterkühlen lassen, kann gewöhnlich nicht über ein weites Temperaturintervall verfolgt werden, weil außer der zu verfolgenden Kristallart sich noch andere bilden, und weil häufig an der Grenze einer Kristallart und

Digitized by Google

der tief unterkühlten Flüssigkeit eine neue Kristallart entsteht. Bei der Benzil-o-carbonsäure gelang es, die K.G. über ein Temperaturintervall von 140° zu verfolgen. Die Schmelze dieses Stoffes wird bei 60° sehr viskos und ist bei 30° glasartig, spröde.

Von 135—55° wurde die K.G. in einem U-Rohr von 0.2 mm innerem Durchmesser und 1 mm Wandstärke gemessen. Bei niedrigeren Temperaturen maß F. Dreyer die K.G. in einer etwa 0.1 mm dicken Schicht zwischen zwei Deckgläschen. Es wurde mit dem Okularmikrometer der Abstand der Kristallisationsgrenze von einer Marke auf dem Deckgläschen bestimmt, nachdem durch geeignete Behandlung des Präparates Kristallisationszentren in demselben entstanden waren und das auf Quecksilber schwimmende Präparat eine bekannte Zeit der Temperatur eines Bades von konstanter Temperatur exponiert worden war.

Benzil-o-carbonsäure

t	K.G. $\frac{\text{mm}}{\text{Min.}}$		
130.0°	2.32	± 1	Proz.
115.0	3.20	± 1	„
110.0	1.87	± 1	„
85.0	0.66	± 1	„
70.0	0.12	± 3	„
55.0	0.0095	± 4	„
50.7	0.0090	± 2	„
49.6	42×10^{-4}	± 4	„
44.7	15×10^{-4}	± 5	„
39.6	45×10^{-5}	± 8	„
33.8	31×10^{-5}	± 10	„
28.7	83×10^{-6}	± 3	„
24.1	21×10^{-6}	± 3	„
18.0	12×10^{-7}	± 20	„
0.0	$< 1 \times 10^{-7}$		

Die Formel

$$\varrho_1 = \varrho_0 \, e^{A \frac{T_1 - T_0}{T_0 T_1}}$$

gibt auch bei niedrigen Temperaturen zwischen 18° und 50° die Beobachtungen nicht wieder. Für

$$t_0 = 18°, \varrho_0 = 0.0000012 \frac{\text{mm}}{\text{Min.}}$$

und $A = 24384$ ergeben sich bis zu 50° Werte, die kleiner sind als die gefundenen, was darauf zurückzuführen wäre, daß die gefundenen

Digitized by Google

K.G. wegen Temperaturerhöhung an der Kristallisationsgrenze zu groß ausgefallen sind, aber bei Temperaturen über 55° werden die berechneten K.G. sehr viel größer (bei 115° 300 mal größer) als die gefundenen, während doch die entgegengesetzte Abweichung zu erwarten wäre, und die berechnete Kurve auf den konstanten maximalen Wert der K.G. 3.24 mm/Min. für die Temperatur des Schmelzpunktes hinzuweisen hätte.

Solange die K.G. mit fallender Badtemperatur steigt oder sich nicht ändert, verkleinern Beimengungen die K.G. Auf dem fallenden Ast der K.G. erhöhen kleine Beimengungen die K.G. der Benzil-o-carbonsäure, wie aus folgender Tabelle, in der die Messungen F. Dreyers zusammengestellt sind, hervorgeht.

Benzil-o-carbonsäure mit Zusätzen von Benzoesäure.

K.G. $\times 10^{-5} \frac{\text{mm}}{\text{Min.}}$

t^0	Zusätze				
	0.0 %	0.1 %	0.5 %	1.0 %	2.0 %
51.0	1000	1410	1240	1150	970
49.6	420	678	602	482	432
44.6	149	268	223	196	164
33.8	31	32	29	27	23

c) *Der maximale Vektor der K.G.*

Die konstante maximale K.G. ist eine für jede Kristallart charakteristische Konstante, deren Bestimmung sich verlohnt, um ihre Abhängigkeit von den anderen Kristalleigenschaften zu erforschen. Von der Natur des Stoffes ist sie in hohem Maße abhängig. Die K.G. polymorpher Kristallarten ist häufig sehr verschieden, und zwar ist die des stabileren Kristalls vom höheren Schmelzpunkt größer oder auch kleiner als die des weniger stabilen. Beispiele hierfür findet man in der folgenden Tabelle (S. 264 u. 265).

d) *Kristallwachstum in der Nähe des Schmelzpunktes.*

Im Temperaturgebiet *A* bilden sich, wie wir sahen, langsam flächenreiche Polyeder. Die Kristallisation in diesem Gebiet ist von R. Nacken[1] näher untersucht worden. Ein Kupferdraht mit

[1] *N. Jahrb. f. Min.* 1915, II. S. 133 u. 1917. S. 191.

Digitized by Google

halbkugeligem Ende wurde in die unterkühlte Schmelze von Salol geführt, um ihn bildete sich bei 1.5° Unterkühlung die untere Hälfte des Polyeders (Fig. 121 f). Erwärmte man darauf, bis die Unterkühlung nur 0.5° betrug, so rundeten sich langsam die Kanten zwischen den Ebenen *p* und *p* ab, wie das Fig. 121 e darstellt. Mit der Zeit griff diese Abrundung auf andere Kanten über und schließlich blieb eine Halbkugel übrig, wie aus den Figg. 121 c, b und a zu ersehen ist. Dabei war der Kristall in beständigem Wachsen. Wurde

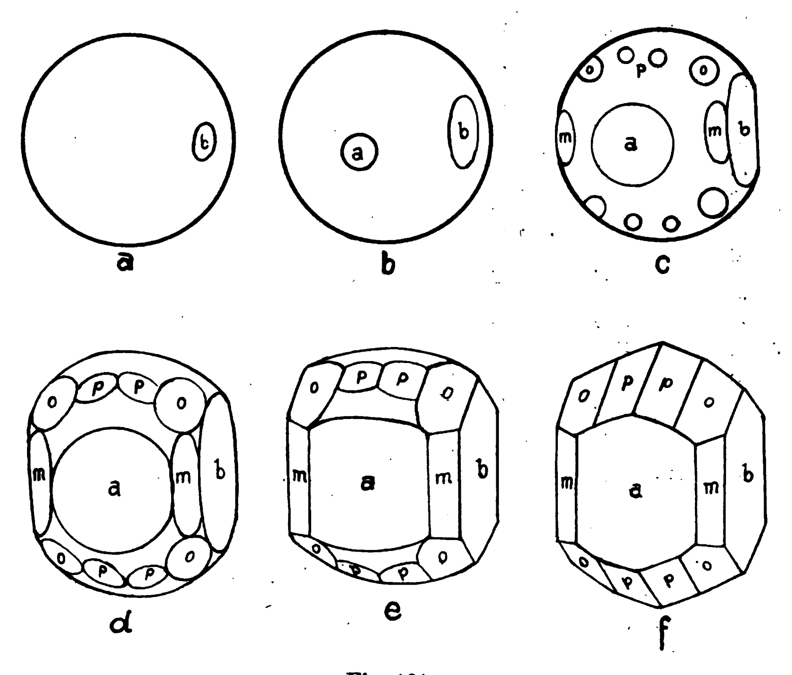


Fig. 121.

die Unterkühlung vergrößert, so entstanden bei schnellerem Wachsen nacheinander die Ebenen der Figg. 121 a, b, c, d und e. Ganz ähnliche Erscheinungen konnten an wachsenden Benzophenonkristallen festgestellt werden. Bei Unterkühlungen bis zu 2° wachsen kugelförmige Gebilde, an denen bei etwas größeren Unterkühlungen zahlreiche Ebenen auftreten. Bei erheblicheren Unterkühlungen in den Gebieten *B* und *C* (Fig. 111, S. 249) bilden sich, wie erwähnt, Kristallfäden aus, deren Enden je nach der Natur des Stoffes von einer oder mehreren Ebenen begrenzt sind, denen die maximalen Werte der K.G. zukommen.

Digitized by Google

Maximale konstante Kristallisationsgeschwindigkeiten.

Name des Stoffes	Schmelzpunkt	Temperatur des Bades u. K.G. in mm pro Min.	Kristallform	Beobachter
Acetanilid	111.8°	85° 70° 142.0 ± 2, 146.0 ± 2	rhombisch	Bogojawlensky
α-Acetnaphthalid . . .	160.0	140° 130° 120° 115° 15.0 ± 0.1, 16.0 ± 0.1, 16.0 ± 1, 16.0 ± 0.1		Jendrychowski
β-Acetnaphthalid . . .	132.0	114° 23.4 ± 0.1		"
Acetyldiphenylamin . .	102.6	70° 60° 50° 40° 25.2 ± 0.1, 25.2 ± 0.1, 25.2 ± 0.2, 25.2 ± 0.1	rhombisch	"
Apiol I	30.0	10° 0° 7 09 ± 0.08, 7.13 ± 0,07		T.
Apiol II	27.5	10° 0° −10° 14.5 ± 0.2, 14.4 ± 0.2, 14.4 ± 0.2		T.
Azobenzol	67.1	40° 600 ± 50	monoklin	Friedländer
Benzamid.	127.3	90° 480 ± 5		Bogojawlensky
Benzil	94.8	60° 40° 20° 433 ± 2, 433 ± 2, 433 ± 2		"
o-Benzilcarbonsäure . .	141.2	120° 110° 3.22 ± 0.02, 3.19 ± 0.02		Jendrychowski und T.
Benzoesäureanhydrid .	41.2	28.5° 15° 30.0 ± 0.3, 30.0 ± 0.5		Friedländer
Benzoin	136.0	80° 75° 21.4 ± 0.8, 21.8 ± 0.3	monoklin	Bogojawlensky
Benzophenon I. . . .	48.0	25° 0° −20° 55.5 ± 0.3, 55.0 ± 0.5, 52.5 ± 0.5	rhombisch	Friedländer und T.
Benzophenon II . . .	25.0	5° — −5° 2.40 ± 0.1	monoklin	T.
m-Bromnitrobenzol . .	53.0	33° 28° 20° 698 ± 11, 680 ± 10, 669 ± 10	rhombisch	Jendrychowski

Digitized by Google

Bromparaacettoluol . .	118.2	96° 116.7 ± 0.9,	90° 116.9 ± 0.2,	80° 116.9 ± 0.9			Jendrychowski
Butylphenol	98.1	70° 1117 ± 26,	60° 1109 ± 33,	50° 1085 ± 45			"
Cumenol	71.5	30° 120.6 ± 1.2,	20° 119.1 ± 1 6				"
m-Dinitrobenzol . . .	90.0	K.G. über 1100 bei 80° 1090				rhombisch	Bogojawlensky
m-Dinitrobenzoesäure .	140.0	120° 31				monoklin	"
2.4-Dinitrophenol . . .	113 5	40° 84.1 ± 1.0,	35° 84.1 ± 1.0				Jendrychowski
Dinitrotoluol	70 0	bei 40° sehr große K.G.				monoklin	Bogojawlensky
Diphenylamin	52.6	36° 112.5 ± 1,	33° 112.5 ± 1			monoklin	Friedländer
Erythrit	118.0	60° 26.5,	50° 26.6				Bogojawlensky
Guajakol	28.4	0° 5.6 ± 0.3,	17° 5.6 ± 0.1			hexagonal	T.
Hydrozimtsäure . . .	48 2	25—15° 300 ± 20				monoklin	Friedländer
Cumarin	67.1	K.G. über 70 bei 35° 68,7				rhombisch	Bogojawlensky
Mannit	165.0	130° 51.3 ± 0.5,	125° 51.3 ± 0.5			rhombisch	"
Pikrinsäure	122.0	85° 858 ± 24,	80° 858 ± 24				"
Salol I	42.0	20° 3.46 ± 0.15,	10° 3.48 ± 0.06			rhombisch	T.
Salol II	38.8	20° 1.0,	10° 1.0				T.
Sulfonal	125.3	90° 403.5,	80° 403.5,	70° 403.5,	60° 402.7 ± 0.5		Bogojawlensky
Santonin	166.0	140° 36.2,	130° 36.3,	120° 36.3		rhombisch	"
Tolylphenylketon . . .	55.5	30° 22.2 ± 0.1,	20° 22.7 ± 0.2,	10° 23.0 ± 1,	0° 23.0 ± 0.1	monoklin	Jendrychowski
Nitroglycerin	13.5 u. − 2.8	+5° 0.145,	0° 1.83,	−5° 0.267,	−17° 0.125		Naukhoff, *Z. angew. Chem.* 1905.

Digitized by Google

Aus diesen Versuchen ist zu schließen, daß bei ganz geringen Unterkühlungen in der Nähe des Schmelzpunktes die Vektore der K.G. alle einander gleich werden, und daß dann bei etwas größeren Unterkühlungen Verschiedenheiten in ihnen auftreten, wodurch die Polyeder mit zahlreichen Ebenen entstehen. Bei noch größeren Unterkühlungen wird die Ausbildung der den kleineren Vektoren angehörigen Ebenen unterdrückt, und es kommt dann bei der Kristallisation in Röhren zur Bildung von Fäden oder bei den freischwebenden Zentren zur Bildung von Sphärolithen.

Bei metallischen Stoffen wird ebenfalls die Bildung abgerundeter Kristallite häufig beobachtet. Beispielsweise scheidet sich Kupfer aus seinen Lösungen in Wismut in Form abgerundeter Kristallite von 1000—900° ab, während es bei tieferen Temperaturen aus diesen Lösungen in dendritischen Formen mit eckigen und ebenen Begrenzungen kristallisiert.[1] Hier ist der Grund der Abrundung in der Weichheit der Kupferkristallite bei höheren Temperaturen zu suchen. Die weichen Kristalle werden durch ihre Oberflächenspannung abgerundet, und dementsprechend vollzieht sich hier der Übergang von polyedrischen zu abgerundeten Formen in einem weiten Temperaturgebiet ganz allmählich. Ganz anders liegen die Verhältnisse beim Salol. Hier vollzieht sich in nächster Nähe des Schmelzpunktes der Übergang von der abgerundeten Form in die polyedrische im Temperaturintervall von 0.5°. Da nicht anzunehmen ist, daß in diesem geringen Temperaturintervall die Festigkeit der Kristalle sich wesentlich ändert, und außerdem dünne Blättchen dieser Stoffe auch während des Schmelzens keine Schrumpfungen zeigen, wie Kupfer- oder Goldblättchen weit unterhalb ihres Schmelzpunktes, so bleibt zur Deutung der beschriebenen Erscheinungen am Salol und Benzophenon nur die Annahme übrig, daß dicht unterhalb der Schmelztemperatur die Vektore der K.G. untereinander gleich werden.

e) *Abnormer Einfluß der Unterkühlung auf die K.G.*

Bei Stoffen, deren K.G. über 3 mm pro Minute hinaus wächst, erreicht die K.G. in der Regel bei Unterkühlungen von 20—30° einen maximalen Wert, der sich bei weiterer Unterkühlung bis zu 80° unterhalb des Schmelzpunktes nicht mehr ändert. Es sind aber auch vereinzelte Stoffe bekannt geworden, bei denen die K.G. in

---

[1] **Tammann**, *Lehrb. d. Metallographie.* **2. Aufl. S. 16.**

Digitized by Google

dem Unterkühlungsgebiete, in dem sie unabhängig von der Unterkühlung sein sollte, mehr oder weniger stark ansteigt oder abnimmt.

1. Die K.G. des Dinitrophenols (Schp. 112.8°) wächst noch bei 40°. Während sie von etwa 80—40° unabhängig von der Unterkühlung sein sollte, hat sie bei 80° den Wert von 30.3 mm pro Minute, und bei 40° den von 88.3 mm pro Minute, wächst also fast auf ihren dreifachen Betrag. Ein deutliches, wenn auch nicht so starkes Anwachsen im Unterkühlungsgebiete, in dem die K.G. von der Unterkühlung unabhängig sein sollte, tritt auch beim Acetanilid, Antipyrin und Erythrit auf.[1]

2. Eine deutliche, fast lineare Abnahme der K.G. mit wachsender Unterkühlung in dem Gebiete, in dem sie konstant sein sollte, findet sich beim m-Bromnitrobenzol: 670 mm bei 30°, 561 mm bei 0°, sowie beim m-Chlornitrobenzol, 905 mm bei 25° und 816 mm bei 10°.[2]

3. In einer gründlichen Arbeit über die K.G. von Salzhydraten zeigte Ch. Leonhardt[3], daß die K.G. des $Na_2S_2O_3 5H_2O$, obwohl ihr Maximalwert etwa 118 mm pro Min. beträgt, doch nicht einen konstanten Wert, sondern ein flaches Maximum bei −2° hat. Durch Hinzufügen von Wasser oder anhydrischem Salz wurde die K.G. herabgedrückt, und unabhängig von der Unterkühlung.

4. Etwas Ähnliches findet sich beim Benzophenon. Die Messungen v. Pickardts[4] an einem besonders sorgfältig gereinigten Präparat ergaben ein sehr flaches Maximum der K.G. bei 20° und einem Werte der maximalen K.G. von 59.6 mm pro Min. Ein weniger sorgfältig gereinigtes Präparat ergab eine K.G. von 55 mm pro Min. zwischen 23° und −15°.

5. Das Phthalid kristallisiert in zwei Formen, mit den Schmelzpunkten 72.8° und 65.0°. Die K.G. der instabilen Form ist bedeutend größer als die der stabileren, und bei beiden nimmt die K.G. bei Unterkühlungen, die größer als 20—30° sind, zu.

Der Grund dieser abnormen Abhängigkeit der K.G. von der Unterkühlung ist in der molekularen Zusammensetzung der Flüssigkeiten zu suchen. Wenn eine Flüssigkeit aus zwei oder mehr verschiedenen Molekülarten besteht, die Polymere oder Isomere sein

---

[1] **Bogojawlenski**, *Z. phys. Chem.* **27**, 599 (1898).

[2] **Bogojawlenski**, *Sitzungsber. der Naturforscherges. zu Dorpat* **15**, 201 (1907).

[3] *Recherches sur la vitesse de cristallisation.* Paris 1908. A. Herrmann.

[4] *Z. phys. Chem.* **42**, 17 (1903).


Digitized by Google

können, und das Gleichgewicht zwischen diesen Molekülarten von der Temperatur abhängt, so kann die K.G. nur dann unabhängig von der Unterkühlung sein, wenn bei der Erwärmung der unterkühlten Schmelze auf die Temperatur des Schmelzpunktes sich der dem Schmelzpunkt eigentümliche Gleichgewichtszustand der Molekülarten sehr schnell herstellt. Wenn das nicht der Fall ist, so wird die Molekularzusammensetzung von der Unterkühlung abhängen, und da von ihr die Gleichgewichtstemperatur mit den Kristallen abhängt, so wird, je nachdem die Gleichgewichtstemperatur steigt oder sinkt, die K.G. mit der Unterkühlung wachsen oder abnehmen.

Wenn Beimengungen die Herstellung der natürlichen Molekularzusammensetzung der Flüssigkeit beschleunigen, so ergibt sich die von Leonhardt gefundene Tatsache eines flachen Maximums der K.G. beim reinen Stoff und einer von der Unterkühlung unabhängigen K.G. nach Zusatz einer Beimengung. Wenn der Grund der abnormen Abhängigkeit der K.G. von der Temperatur in einer nicht hinreichend schnellen Herstellung der molekularen Zusammensetzung der Flüssigkeit bei ihrer Erwärmung auf den Schmelzpunkt besteht, und mehrere Formen aus der Schmelze kristallisieren, so müssen sie alle eine abnorme Abhängigkeit von der Unterkühlung zeigen, was die Resultate von H. Lautz[1] am Phthalid bestätigen.

Die Frage, ob es sich in den Flüssigkeiten um polymere oder isomere Molekülarten handelt, kann durch Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenspannung entschieden werden. Wenn dieser normale Werte zeigt, so kann es sich nicht um eine Polymerisation der Flüssigkeitsmoleküle mit sinkender Temperatur handeln, sondern nur um isomere Moleküle. Da nun der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenspannung bei den Flüssigkeiten, die eine abnorme Abhängigkeit der K.G. von der Unterkühlung zeigen, den normalen Wert hat, so muß es sich hier um eine Verschiebung von Gleichgewichten zwischen isomeren Molekülarten handeln.

Eine Flüssigkeit, deren Molekülarten sich langsam ineinander umwandeln, hat verschiedene molekulare Zusammensetzungen bei sinkender oder steigender Temperatur; infolgedessen wird ihre Gleichgewichtstemperatur mit ihren Kristallen von der Höhe der Erhitzung und der Geschwindigkeit ihrer Abkühlung abhängen. Siehe V. 6. S. 106. Dieser Art des Nachweises einer langsamen

[1] *Z. phys. Chem.* 84, 628 (1913).

Digitized by Google

Einstellung des inneren Gleichgewichtes schließt sich der Nachweis auf Grund der Temperaturabhängigkeit der K.G. an. Eine anormale Temperaturabhängigkeit weist auf relativ langsame Herstellung des inneren Gleichgewichtes hin, eine normale läßt die Frage offen, ob die Flüssigkeit nur aus einer oder aus mehreren Molekülarten besteht, besagt aber, wenn letzteres der Fall ist, daß die Umwandlung der Molekülarten ineinander schnell erfolgt.

f) *Der Einfluß von Beimengungen auf die maximale K.G.*

Durch nicht isomorphe Zusätze zur Schmelze wird die Gleichgewichtstemperatur mit ihren Kristallen herabgedrückt, und da die Reaktionsgeschwindigkeiten allgemein mit sinkender Temperatur abnehmen, so ist eine Verkleinerung der maximalen K.G. durch Zusätze zu erwarten. Die Erfahrung hat diese Erwartung bestätigt, und dabei hat sich, was von Bedeutung ist, herausgestellt, daß die maximale K.G. von der Zeit unabhängig bleibt. Hieraus ist zu schließen, daß im Gebiete konstanter maximaler K.G. nicht nur die Temperatur, sondern auch die Konzentration an der Kristallisationsgrenze sich nicht ändert, daß sich also die Schmelze an der Kristallisationsgrenze beständig erneuert.

Da äquimolekulare Mengen von Zusätzen die Gleichgewichtstemperatur eines Kristalls und seiner Schmelze um gleiche Beträge erniedrigen, so ist auch eine gleiche erniedrigende Wirkung solcher Mengen von Zusätzen auf die K.G. zu erwarten, wenn die Zusätze nicht noch in anderer Weise auf die K.G. wirken.

Aus den Messungen von E. v. Pickardt[1] ergab sich, daß in der Tat ein großer Teil von Zusätzen (26 Stoffe) in äquimolekularen Mengen zu Benzophenon die maximale K.G. dieses Stoffes um ziemlich gleiche Beträge erniedrigen, während fünf Stoffe viel zu kleine Erniedrigungen und nur ein Stoff, das Resorcin, eine viel zu große Erniedrigung der K.G. ergaben.

Berechnet man die Temperatur an der Grenze zwischen Kristall und Lösung T_1 nach den Gesetzen der Gefrierpunktserniedrigung und setzt sie in die Gleichung:

$$Kg_{T_1} = Kg_{T_0} \cdot e^{A \frac{T_1 - T_0}{T_0 \cdot T_1}}, \tag{1}$$

so kann man, wenn für T_0 der Wert Kg_{T_0} gegeben ist, Kg_{T_1} für beliebige Werte von T_1 berechnen.

Für Lösungen von Benzoesäureanhydrid in Benzophenon ergibt

[1] *Z. phys. Chem.* **42**, 17 (1903).

Digitized by Google

sich $T_1 = 321.5 - 0{,}522\,n$, wo n die Molzahl des in 100 Mol Benzophenon gelösten Stoffes bezeichnet. Setzt man $T_0 = 311.06^0\,K$ und $Kg_{T_0} = 1.31$ mm pro Min., so ergeben sich die nach Formel (1) berechneten Werte.

n	Kg_{T_1} beobachtet	T_1	Kg_{T_1} berechnet nach Form. (1)	Kg_{T_1} berechnet Pickardt[1]
0.5	49.7	321.24	48.7	49.4
1.0	41.3	320.98	45.2	44.4
2.0	37.5	320.47	39.1	37.3
4.0	26.8	319.41	25.3	27.3
8.0	11.8	317.32	11.2	13.1
12.0	5.21	315.24	5.09	2.26
16.0	2.33	313.15	2.89	−6.84
20.0	1.31	311.06	1.31	−15.0
25.0	0.476	308.45	0.482	−25.0

Die Übereinstimmung der nach Formel (1) berechneten Werte mit den beobachteten ist sehr befriedigend, während v. Pickardts Interpolationsformel versagt. Nicht in allen Fällen wird die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung so gut sein. Es scheint aber der Hauptfaktor, der den Einfluß von Beimengungen auf die maximale K.G. bestimmt, die Erniedrigung der Temperatur an der Kristallisationsgrenze zu sein.

g) *Die normale K.G. von Mischkristallen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung.*

Die eingehendsten Arbeiten über die K.G. von Mischkristallen sind von Bogojawlenski[2] und M. Hasselblatt[3] ausgeführt worden. Wenn der Mischkristallkomponente mit dem höheren Schmelzpunkte die größere maximale K.G. zukommt, so bestimmt die Temperatur an der Kristallisationsgrenze die Größe der K.G. Dann sind die Kurven der maximalen K.G. in Abhängigkeit von der Konzentration und die Kurven, welche die Temperaturen der Mitten der Schmelzintervalle in Abhängigkeit von der Konzentration darstellen, einander sehr ähnlich. Trifft aber jene Bedingung nicht zu, so treten außer dem Einfluß der Temperatur an der Kristallisationsgrenze noch spezifische Einflüsse auf.

[1] *Z. phys. Chem.* 42, 17 (1903).
[2] *Sitzungsber. der Naturforscherges. zu Dorpat* 15, 4 (1906).
[3] *Z. phys. Chem.* 83, 1 (1913).

Digitized by Google

h) *Die Abhängigkeit der K.G. vom Druck.*

M. Hasselblatt[1] hat für eine Reihe von Stoffen die Abhängigkeit der K.G. vom Druck bestimmt. Die Kurve der Abhängigkeit der K.G. von der Badtemperatur ändert ihren Typus durch Erhöhung des Druckes von 1 auf 1000 kg nicht. Der Anfang des Gebietes, in dem die K.G. unabhängig von der Unterkühlung ist, liegt bei verschiedenen Drucken in gleichen Abständen von der Schmelzkurve.

Die maximale K.G. nimmt infolge der Druckerhöhung nur beim $Ca(NO_3)_2 \cdot 4$ aq. (stabil) merklich zu. Bei einigen Stoffen ändert sie sich nicht merklich und bei den meisten nimmt sie ab. In der folgenden Tabelle sind die Quotienten: maximale K.G. bei 1000 kg, dividiert durch maximale K.G. bei 1 kg, ihrer Reihenfolge nach tabelliert und außerdem sind ihnen einige andere Größen, die sich bei der Kristallisation ändern, beigeschrieben.

Stoff und Modifikation	Verhältnis: $\frac{\text{Max. K.G. bei 1000 kg/cm}^2}{\text{Max. K.G. bei 1 kg/cm}^2}$	Differenz der Schmelzpunkte bei 1000 u. 1 kg/cm² $F.P._{p=1000} - F.P._{p=1}$	Molekularer Entropiezuwachs beim Schmelzen $\frac{M \cdot g}{T_s}$	Molekulare Schmelzdilatation $M \cdot \Delta v$	Negativer Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie $\frac{d\gamma (Mv)^{2/3}}{dT}$
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4$ aq., stabil	1.43	10.0°	25.1	10.7	dissoziiert
$Cd(NO_3)_2 \cdot 4$ aq.	1.03	7.0°	24.4	8.4	
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4$ aq. instabil	1.01	> 0	—	gering	
$Ca(NO_3)_2 \cdot 3$ aq.	0.98	4.3°	—	„	
Guajacol	0.98	16.7°	—	—	2.16
α-Chlorzimtaldehyd	0.89	12.7°	12.5	7.0	—
Benzophenon III	0.85	—	10.9	—	2.63
Benzophenon I	0.82	26.3°	13.4	16.1	
Salol	0.81	27.4°	—	—	—
Apiol I	0.76	—	18.9	—	—
Benzylanilin	0.75	22.3°	13.0	14.0	2.70
m-Jodnitrobenzol	0.71	—	15—16.2	—	—
Formanilid	0.70	28.8°	10.7	9.3	1.66
Apiol II	0.68	—	—	—	—
Benzoesäureanhydrid	0.53	18.8°	—	—	—
Thymol	0.51	18.2°	12.8	10.6	2.15

[1] *Z. anorg. u. allg. Chem.* 119, (1921).

Digitized by Google

Da mit wachsendem Druck die Temperatur an der Kristallisationsgrenze auf der Schmelzkurve ansteigen muß, und die K.G. bei konstantem Druck mit wachsender Temperatur an dieser Grenze schnell ansteigt, so wäre ein recht erhebliches Anwachsen der K.G. mit dem Druck zu erwarten gewesen, falls der Temperatureinfluß die reine Druckwirkung erheblich übertreffen würde. Das ist aber nicht der Fall. Für die Änderung von p und T auf der Schmelzkurve überwiegt der reine Druckeinfluß meist den Temperatureinfluß, und der reine Druckeinfluß verkleinert die K.G. Dieser die K.G. verkleinernde Einfluß hängt in hohem Maße von der Natur des Stoffes ab, denn zwischen der Druckänderung der K.G. und der Druckänderung des Schmelzpunktes ist beim Vergleich der zweiten und dritten Spalte ein Zusammenhang nicht zu erkennen. Ebensowenig ist zwischen der Druckänderung der K.G. und der molekularen Entropieänderung oder der molekularen Volumenänderung beim Schmelzen ein Zusammenhang zu ersehen.

5. Die Entglasung.

Steigert man die Temperatur eines amorphen Stoffes, so wird, wenn derselbe ins Temperaturgebiet, in dem sich Kristallisationszentren bilden, gelangt ist, die Entglasung beginnen.

Es können sich hierbei die Kristallisationszentren verschiedener polymorpher Kristallarten bilden. Die verschiedenen Kristallarten können nach der Entglasung bestehen bleiben, es kann aber auch vorkommen, daß schließlich nur eine der beiden Kristallarten zurückbleibt. Je nachdem die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit der spontan sich bildenden Kristallart klein oder groß ist, wird sich bei der Entglasung die Temperatur der Masse durch die freiwerdende Kristallisationswärme ändern. Die bei größter Kristallisationsgeschwindigkeit während der Entglasung eintretende Temperatursteigerung Δt wird durch die Werte der Kristallisationswärme r und der spezifischen Wärme der sich bildenden Kristalle c_p'' bestimmt.

$$\Delta t = \frac{r}{c_p''}.$$

Beträgt die Kristallisationswärme 50 g-cal pro g und die spezifische Wärme der Kristalle 0.25 g-cal pro g, so kann die Temperatur während der Entglasung, wenn die Kristallisationsgeschwindigkeit groß ist, um 200⁰ steigen. Beträgt die Temperatur, bei der die

Digitized by Google

Bildung von Kristallisationszentren beginnt, 500°, so würde die Temperatur während der Entglasung auf 700° steigen können und es müßte dann durch die Entglasung ein lebhaftes Erglühen der Masse eintreten. Dieses Erglühen ist beim Natriummetasilicat Na_2SiO_3 leicht zu demonstrieren. Schmilzt man Soda und Kieselsäureanhydrid in äquivalenten Mengen im Platintiegel zusammen und schreckt den Tiegel in kaltem Wasser ab, so erhält man das Silicat als klares Glas, wenn die Menge des Silicates nicht mehr als 2 g beträgt. Erwärmt man dann den Tiegel auf etwas über 500°, so tritt die Bildung von wenigen Kristallisationszentren ein, die K. G. wird erheblich, und bald erglüht das kristallisierende Glas.

Fig. 122 gibt die Abhängigkeit der Temperatur von der Zeit im glasigen Natriummetasilicat, wenn dasselbe mit eingeschmolzenem Thermoelement im Platintiegel über freier Bunsenflamme erhitzt wird. Der Kurvenast *cd* gibt die Steigerung der Temperatur, welche durch die äußere Wärmezufuhr hervorgerufen würde. Wenn keine Entglasung eingetreten wäre, so würde die Temperatur im Glase nicht über 550° bzw. 750° auf dem Kurvenstück *cd* gestiegen sein. Beginnt die spontane Kristallisation, so tritt ein plötzliches Steigen der Temperatur auf dem Kurvenast *ce* ein. Je nach der Lage des Schmelzpunktes wird dann bei *e* ein Temperaturabfall eintreten, wenn die Temperatur des Schmelzpunktes bei der Entglasung nicht erreicht wird, oder es wird sich, wenn der Schmelzpunkt erreicht wird, die Temperatur einige Zeit konstant erhalten, bis alles kristallisiert ist.

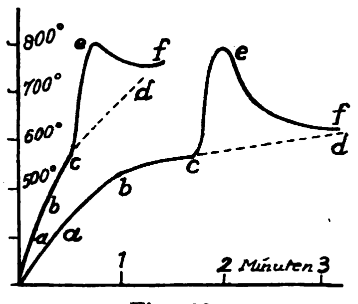


Fig. 122.

Beim Natriummetasilicat, dessen Schmelzpunkt bei 1055° liegt, wird die Temperatur des Schmelzpunktes nicht erreicht. Die Kristallisationswärme des Natriummetasilicates beträgt bei 20° 29 cal pro g, wie sich aus den Lösungswärmen des kristallisierten und amorphen Natriumsilicates ergab. Die spezifische Wärme des kristallisierten Na_2SiO_3 beträgt zwischen 20 und 100° 0.197. Es ergibt sich also aus diesen Werten, daß, wenn bei Zimmertemperatur die Entglasung momentan vor sich gehen würde, die Temperatur um 149° steigen würde. Es wurde eine Steigerung um 160° bei 520° beobachtet.

Digitized by Google

Die Geschwindigkeit, mit der die Temperatur des Glases gesteigert wird, hat auf die Temperatur, bei welcher die Entglasung beginnt, keinen erheblichen Einfluß.

Die Struktur der entglasten Masse wird durch die Zahl der Kristallisationszentren und den Betrag der K.G. bestimmt. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Entglasung des Cuprimetaborates, des Kobaltpyroborates und des Manganbiborates.[1] Die Entglasung des amorphen Zinkmetaborates und vieler tonerdehaltigen Silicate tritt, weil hier die Zahl der Kristallisationszentren pro Zeit- und Masseneinheit auch bei der Temperatur des maximalen spontanen Kristallisationsvermögens sehr gering ist, langsam ein, auch wenn das Glas die Temperatur angenommen hat, die dem Maximum des spontanen Kristallisationsvermögens entspricht. In solchen Fällen empfiehlt es sich, in einem Stabe des Glases ein Temperaturgefälle zu erzeugen, und in dieser Weise die Temperatur des maximalen spontanen Kristallisationsvermögens aufzusuchen. Will man aber die Entglasung sicher erzielen, so muß man über die Lage dieser Temperatur orientiert sein, da in anderen Temperaturgebieten die Zahl der Kristallisationszentren eine sehr kleine sein kann, infolgedessen also bis zum Eintritt der Entglasung außerordentlich lange zu warten wäre. Zu beachten ist hierbei, daß die K.G. ihren maximalen Wert bei einer höheren Temperatur erreicht als die Kernzahl, und daß die Struktur des Entglasungsproduktes von der Zahl der Kerne und dem Betrage der K.G. abhängt.

6. Die Überhitzung von Kristallen und die Bestimmung der Gleichgewichtstemperatur zwischen Kristall und seiner Schmelze bei kleinen Werten der K.G.

a) *Die Schmelz- und Kristallisationsgeschwindigkeit.*

Da die lineare Schmelzgeschwindigkeit wie die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit vektorieller Natur ist, so betrachten wir die Verschiebung einer Fläche eines Kristalles, welcher sich in seiner Schmelze befindet. Die Schmelze denken wir uns zur Herstellung stationärer Verhältnisse in lebhafter Bewegung. Die Verschiebung der Kristallfläche möge bei Wärmezufuhr parallel sich selbst erfolgen, und Ätzfiguren, welche beim Schmelzen bisher nicht beobachtet worden sind, mögen sich nicht bilden.

---

[1] W. Gürtler, *Z. anorg. Chem.* **40**, 268 (1904).

Digitized by Google

Bezeichnet ϑ die Temperatur der Schmelze, ϑ_0 die Gleichgewichtstemperatur an der Grenze zwischen Kristall und Schmelze, δ die Dicke der Schicht, welche an der Kristallfläche haftet, und s die Verschiebung der Kristallfläche während der Zeit t, so gilt die Beziehung:

$$v_s = \frac{s}{t} = c_s \frac{\vartheta - \vartheta_0}{\delta}, \tag{1}$$

v_s, die lineare Schmelzungsgeschwindigkeit, ist proportional dem Temperaturgefälle in der Grenzschicht.

Für die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit wird, wenn wir ϑ unter ϑ_0 sinken lassen, die analoge Beziehung:

$$v_k = c_k \frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\delta}, \tag{2}$$

gelten.

c_s und c_k sind die Werte der liearen Schmelz- und Kristallisationsgeschwindigkeit, wenn das Temperaturgefälle an der Grenzschicht den Wert 1 hat. Solange ϑ sich nicht zu weit von der Schmelztemperatur ϑ_0 entfernt, wird an der Grenzfläche die Temperatur des Gleichgewichtes ϑ_0 sich einstellen, und die Grenzgeschwindigkeit der Reaktion nur durch den Wärmefluß bestimmt sein. Dann wird die zum Schmelzen verbrauchte Wärme gleich der durch die Grenzschicht geflossenen sein. Bezeichnet L die absolute Wärmeleitungsfähigkeit in Kalorien pro Flächen- und Zeiteinheit und ϱ die Schmelzwärme des Kristalles pro Volumeneinheit, so gilt:

$$v_s \varrho = \frac{\vartheta - \vartheta_0}{\delta} L, \tag{3}$$

und für den Vorgang der Kristallisation:

$$v_k \varrho = \frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\delta} L. \tag{4}$$

Aus (1) und (3), sowie aus (2) und (4) folgt ohne Rücksicht auf das Vorzeichen:

$$c_s = c_k = \frac{L}{\varrho}. \tag{5}$$

Bei gleichem Temperaturgefälle ist der Wärmefluß derselbe, und deshalb sind in der Nähe der Schmelztemperatur die Schmelzgeschwindigkeit und die Kristallisationsgeschwindigkeit einander gleich, und zwar beim Temperaturgefälle 1 gleich dem Quotienten aus der Wärmeleitfähigkeit dividiert durch die auf die Volumeneinheit bezogene Schmelzwärme.

Digitized by Google

Das Temperaturgefälle, bei dem der maximale Wert der K.G. erreicht wird, sei $\left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\delta}\right)_m$. Stellt man am schmelzenden Kristall das Temperaturgefälle $\left(\frac{\vartheta - \vartheta_0}{\delta}\right)_m$ her, so werden, wenn die Änderungen von L und ϱ mit der Temperatur in erster Annäherung zu vernachlässigen sind, nach (3) und (4) bei gleichen Entfernungen vom Schmelzpunkt die Schmelz- und Kristallisationsgeschwindigkeiten einander gleich sein.

Der Wert v_{km} der K.G. ist der höchste, den sie erreicht, wenn in der Grenzfläche alles kristallisiert. Es wird also bei dem Werte v_{km} während der Verschiebung der Kristallisationsgrenze die Schmelzwärme beim Temperaturgefälle $\left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\delta}\right)_m$ gerade vollständig abgegeben. Führt man umgekehrt an die Kristallisationsgrenze Wärme heran, so wird man dasselbe Temperaturgefälle herstellen müssen, um die Grenze mit einer Geschwindigkeit, welche v_{km} gleich ist, zurückzutreiben. Bei diesem Temperaturgefälle wird dann die herangeführte Wärme vollständig zur Schmelzung verbraucht werden, und die Temperatur des Schmelzpunktes an der Grenze sich noch gerade erhalten können.

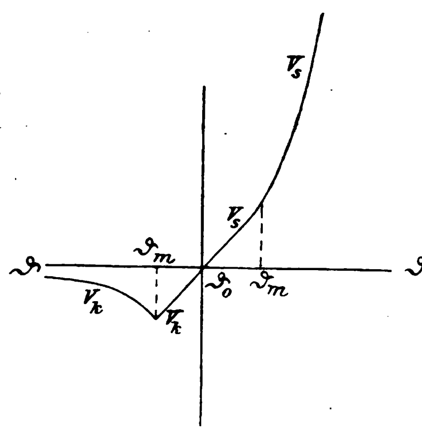


Fig. 123.

Die Schmelzgeschwindigkeit v_s und die Kristallisationsgeschwindigkeit v_k hängen von der Temperatur in einer Weise ab, wie es das Diagramm, Fig. 123, angibt. Beide werden beim Schmelzpunkt Null und wachsen zuerst, wenn die Temperatur sich von der Gleichgewichtstemperatur entfernt, in derselben Weise, weil sich der Wärmefluß in derselben Weise ändert. Die K.G. nimmt aber nur bis zum Werte der maximalen K.G. zu, während die Schmelzgeschwindigkeit, über dem der maximalen K.G. korrespondierenden Wert, schneller zu wachsen beginnt. Die Differentialkurve, Fig. 124, bringt vor allem zum Ausdruck, daß die Werte c_s und c_k beim Schmelzpunkt einander gleich sind und sich dann über gleichen Temperaturintervallen nicht ändern. In diesen Temperaturgebieten ist nur der

Digitized by Google

Wärmefluß für das Schmelzen und Kristallisieren bestimmend. Die eigentlichen Geschwindigkeiten beider Prozesse kommen hier nicht zur Geltung. Erst bei Überschreitung der Temperaturen ϑ_m machen sich die spezifischen Geschwindigkeiten beider Prozesse geltend, und dann erst ändern sie sich mit der Temperatur in einer Weise, wie sie jeder Reaktionsgeschwindigkeit eigentümlich ist: c_k nimmt mit sinkender Temperatur ab, und c_s mit steigender Temperatur zu.

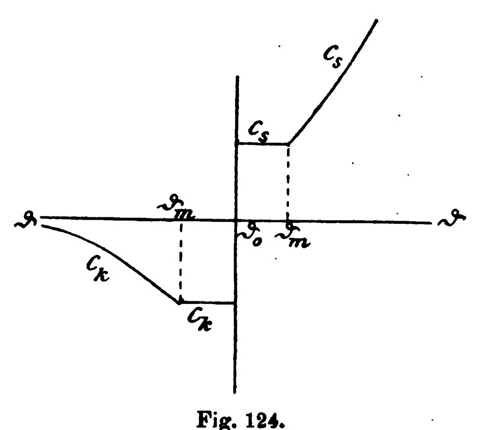


Fig. 124.

b) *Bedingungen der Überhitzung eines Kristalles in seiner Schmelze.*

Wie erwähnt, kann man das Grenztemperaturgefälle, bei dessen Überschreitung die Temperatur des Kristalles über seinen Schmelzpunkt steigen muß, mit Hilfe der Gleichung (3) berechnen.

Nehmen wir einen Stoff mit dem absoluten Leitungsvermögen 0.001 g-cal. pro 1 qcm in der Sekunde beim Temperaturgefälle von 1° pro Zentimeter und der Schmelzwärme 30 g-cal. pro 1 ccm, und bringen einen kubischen Kristall dieses Stoffes in eine große Menge seiner Schmelze, welche sich in heftiger Bewegung befindet, so werden wir δ nach Ermittlungen von E. Brunner[1] zu etwa 0.002 cm schätzen können. Wenn die maximale K.G. des Kristalles 1 mm pro Sekunde beträgt, so würde unter diesen Bedingungen Überhitzung des Kristalles eintreten, wenn die Temperatur der Schmelze um mehr als 6° über den Schmelzpunkt gesteigert würde; aber ein Kristall von 6 cm Seitenlänge wäre, wenn die Temperatur der Schmelze, in der er sich bewegt, 6° über seinem Schmelzpunkt liegt, schon in 30 Sekunden verschwunden. Bei einer maximalen K.G. von 0.01 mm pro Sekunde würde sich unter jenen Bedingungen ein kubischer Kristall von 1 cm Seitenlänge schon 8.3 Minuten lang in der Schmelze halten. Man sieht, daß Kristalle mit größerer maximaler K.G. sich nur sehr kurze Zeit bei Bedingungen, unter denen die Überhitzung gerade eintreten könnte, erhalten können,

[1] *Z. phys. Chem.* 47, 57 (1904).

Digitized by Google

daß aber, je kleiner die maximale K.G. ist, um so länger und höher der Kristall zu überhitzen ist.

Eine Überhitzung eines Kristalles ist nur während seines Schmelzens möglich. Den Kristall als solchen ohne Schmelzung über seinen Schmelzpunkt zu erhitzen, ist, wie eine selten reiche Erfahrung gelehrt hat, nicht möglich; immer tritt das Schmelzen mit der größten Präzision bei Überschreitung des Schmelzpunktes ein. In dieser Beziehung unterscheiden sich die Flüssigkeiten, welche sich mehr oder weniger tief unterkühlen lassen, wesentlich von ihren Kristallen. Man kann diesen Unterschied auch dahin formulieren, daß die Zahl der Kristallisationszentren in der Volumeneinheit einer unterkühlten Flüssigkeit im Vergleich zur Anzahl der Punkte, in denen die Schmelzung im Kristall beginnt, außerordentlich klein ist, denn in der Oberfläche des schmelzenden Kristalles scheint die Schmelzung gleichmäßig, nicht an einzelnen Punkten, zu erfolgen. Die Tendenz zu kristallisieren ist jedenfalls ungleich geringer als die Tendenz zu schmelzen, weil der Übergang von geordneter zu ungeordneter Molekularanordnung sich viel leichter als der umgekehrte Vorgang vollziehen muß.

c) *Bestimmung des Schmelzpunktes von Kristallen, deren Temperatur beim Erhitzen über die des Schmelzpunktes steigen kann.*

Mikroskopisch ließe sich mit einer guten Vorrichtung zur Erhaltung konstanter Temperatur das Wachsen und Abschmelzen von Kristallen in ihrer Schmelze verfolgen und aus diesen Beobachtungen die Gleichgewichtstemperatur interpolieren. Versuche mit Lävulose ergaben, daß wohl das Wachsen der Kristalle messend zu verfolgen ist, daß aber das Schmelzen für die Messung doch zu unregelmäßig erfolgt. Die Kristallflächen verschieben sich nicht einfach parallel sich selbst, auch die Kanten und Ecken der Kriställchen runden sich ab, wodurch, auch wenn auf die Richtung geachtet wird, doch recht erhebliche Differenzen der Schmelzgeschwindigkeiten auftreten.

Bestimmt man mittelst des Dilatometers die Volumenänderungen bei konstanter Temperatur pro Minute in Skalenteilen, so kann man zu einer genauen Bestimmung der Gleichgewichtstemperatur für einen Kristall und seine Schmelze gelangen. Stellt man diese Volumenänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur dar, so erhält man für Lävulose die Kurve der Fig. 125, welche auf Grund unserer Kenntnisse über die lineare K.G. abzuleiten ist. Da die

Digitized by Google

lineare K.G. bei tieferen Unterkühlungen mit sinkender Temperatur abnimmt, so gilt dasselbe für die Volumenverkleinerungen, und da sie in Abhängigkeit von der Unterkühlung ein Maximum hat, welches um so näher der Schmelztemperatur liegt, je kleiner die maximale K.G. ist, so müssen auch die Volumenverkleinerungen ein Maximum haben. Bei der Lävulose liegt dieses Maximum nur 1⁰ unterhalb des Schmelzpunktes. Von diesem Maximum an nehmen dann mit der K.G. die Volumenverkleinerungen bis zum Schmelzpunkt ab, um beim Schmelzpunkt den Nullwert zu erreichen, dann bei weiterer Temperaturerhöhung ihr Vorzeichen zu wechseln und schließlich schnell anzuwachsen.

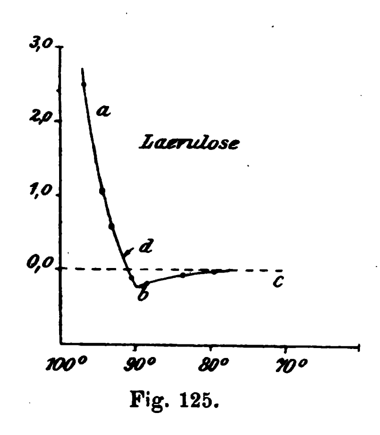


Fig. 125.

Die exakte Ermittlung der Gleichgewichtstemperatur ist nun leicht auszuführen: der Schnittpunkt der Kurve *a b* mit der Temperaturachse ist die gesuchte Temperatur. Aus den Beobachtungen am ersten Tage, welche in 8 Stunden ausgeführt wurden, folgt der Schmelzpunkt zu 91.0⁰. Als am folgenden Tage die Bestimmung wiederholt wurde, hatte sich die Kurve der Volumenänderungen merklich verschoben, und der Schmelzpunkt war auf 89.6⁰ gefallen. In der Schmelze der Lävulose vollzieht sich also schon etwa bei 90⁰ eine langsame Veränderung. Erwärmt man die Lävulose 60 Stunden lang auf 95—100⁰, so nimmt ihre K.G. so weit ab, daß die Kristallisation im Dilatometer nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Zur genauen Bestimmung der Schmelzpunkte schwer schmelzender Stoffe mit kleiner K.G. (Feldspate), schmilzt man zuerst die betreffenden Kristalle teilweise, schreckt sie ab und bestimmt ihre Dichte bei gewöhnlicher Temperatur. Darauf bringt man die Gemenge von Glas und Kristallen auf verschiedene Temperaturen in der Nähe der Gleichgewichtstemperatur, schreckt sie wieder ab und bestimmt ihre Dichte abermals. Die hieraus sich ergebenden Volumenänderungen für gleiche Zeiten müssen in der durch Fig. 125 angegebenen Weise von der Temperatur abhängen, wenn es sich um ein reversibles Gleichgewicht zwischen den Kristallen und ihrer Schmelze handelt.

Digitized by Google

Bowen[1] hat für die Mischkristalle von Anorthit und Albit die Temperaturen des Beginns und des Endes des Schmelzens in der Weise bestimmt, daß er mikroskopisch festgestellt hat, bei welchen Temperaturen sich nach dem Abschrecken zuerst die ersten Glasmengen gebildet hatten und bei welchen Temperaturen die letzten Reste der Kristalle verschwanden. Das Bedenkliche dieses Verfahrens ist darin zu sehen, daß hier die Gleichgewichtstemperatur nur von einer Seite erreicht wurde und daher der Beweis fehlt, daß es sich um wirkliche Gleichgewichte handelt.

Bei langsam verlaufenden Umwandlungen können nach der durch Fig. 125 illustrierten Methode die reversiblen Umwandlungen von den nicht reversiblen unterschieden werden. So konnte F. Meißner[2] zeigen, daß die Umwandlung von α- in β-Spodumen nicht reversibel ist.

X. Die flüssigen Kristalle.

Über diese Gebilde ist viel geschrieben und auch gestritten worden, weil man auf Grund der Erscheinungen, welche eine Gruppe von Stoffen beim Schmelzen zeigt, einen besonderen Zustand der Materie, den der flüssigen Kristalle oder der anisotropen Flüssigkeiten angenommen, und diesem Zustande eine besondere Molekularstruktur zugeschrieben hat, die sich von der Raumgitterstruktur wesentlich unterscheidet. Im folgenden soll eine kritische Sichtung der an diesen Gebilden beobachteten Erscheinungen versucht werden.

Wir teilen die Stoffe, die im Zustande flüssiger Kristalle auftreten sollen, ihren Haupteigenschaften nach in drei Klassen ein. Die Stoffe der ersten Gruppe sind in einem bestimmten Temperaturintervall, in dem sie als flüssige Kristalle angesprochen werden, trübe, leicht bewegliche Flüssigkeiten. Die der zweiten Gruppe werden als flüssige Kristalle angesprochen, weil bei der Unterkühlung ihrer Schmelzen die Farben trüber Medien auftreten. Diesen flüssigen Kristallen kommt ein Temperaturgebiet, in dem sie beständig sind, nicht zu. Die Stoffe der dritten Gruppe sind leicht deformierbare, weiche kristallinische Massen. Es ist O. Lehmanns Verdienst, auf die Existenz leicht deformierbarer aniso-

[1] *Z. anorg. Chem.* 82, 283 (1913).

[2] *Z. anorg. u. allgem. Chem.* 110, 187 (1920).

Digitized by Google

troper Körper, wie AgJ in der Nähe seines Schmelzpunktes, hingewiesen zu haben und damit dem Vorurteil, daß Kristallen immer eine erhebliche Festigkeit zukommen muß, entgegengetreten zu sein.

1. Die Gruppe des p-Azoxyanisols.

Diese Stoffe schmelzen nicht wie gewöhnlich zu klaren Flüssigkeiten, sondern geben trübe Schmelzen, die bei einer recht scharf zu bestimmenden Temperatur klar werden. Bei der Abkühlung vollzieht sich die umgekehrte Folge der Erscheinungen und das Endprodukt sind wieder klare Kristalle. Einige Stoffe dieser Gruppe mit ihren Schmelz- und Klärungstemperaturen (Sp. u. Klp.) sind:[1]

	Sp.	Klp.
p-Azoxyanisol	116	134
p-Azoxyphenetol	137.5	168
Anisaldazin	160	180
p-Azoxybenzoesäureäthylester .	113.5	120.5
p-Metoxyzimtsäure	170	185.7
p-Diacetoxylstilbenchlorid . .	124	138

Die Stoffe der Gruppe des Azoxyanisols und insbesondere die am besten von ihnen untersuchten, nämlich das p-Azoxyanisol selbst und das p-Azoxyphenetol verdienen unser besonderes Interesse, weil ihre trüben Schmelzen von allen Beobachtern als wirklich flüssig bezeichnet wurden und diese Behauptungen auch durch Viskositätsmessungen begründet wurden.

Die Hauptstreitfrage bezüglich dieser Stoffe lautet: Sind diese Flüssigkeiten chemisch homogen (Einstoffsysteme), oder sind sie als Suspensionen von isotropen oder anisotropen Partikeln in einer an ihnen gesättigten Lösung zu betrachten? Hierauf geben die mikroskopische Untersuchung und die Bestimmung der Abhängigkeit der Eigenschaften von der Temperatur Antworten.

Eine nicht genügend beachtete Eigentümlichkeit der beiden p-Azoxykörper ist die Abscheidung von schwarzen Partikeln und Fäden, die sich bei der Abkühlung etwas größerer Mengen (einigen Grammen) der klaren gelben Flüssigkeit nach ihrem Trübwerden, dem unbewaffneten Auge deutlich sichtbar, am Gefäßboden sammeln. Auch bei den reinsten Präparaten (Präparat R. Schenck) tritt diese Ausscheidung auf und ist durch Wiederholung des Schmelzens

[1] D. Vorländer zählt in seiner Monographie: *Kristallinisch-flüssige Stoffe*, 170 Stoffe auf, unter denen sich viele dieser Gruppe befinden.


Digitized by Google

und Abkühlens oder durch Zentrifugieren wohl zu verringern, aber nicht zu beseitigen. Dementsprechend ergibt die mikroskopische Untersuchung, die wohl am sorgfältigsten unter Leitung von G. Wulff von H. Deischa[1] auf kinematographischem Wege ausgeführt worden ist, daß sich in diesen trüben Flüssigkeiten in der Tat größere Fäden und Häute, und sehr kleine Tröpfchen befinden. Die von O. Lehmann beschriebenen Kernpunkte in den anisotrop-flüssigen Tropfen sind nach diesen Beobachtungen keine rein optischen Erscheinungen, sondern materielle dehnbare Gebilde, die sich durch Verschiebung des Deckglases gegen den Objektträger zu längeren Fäden ausziehen lassen, und an denen Partikel, die in der Flüssigkeit schweben, einen Widerstand erfahren. Bei der Bildung fester Kristalle aus den trüben Schmelzen verschwinden diese Fäden, Membranen und Partikel vollständig, es bilden sich klare Kristalle. Jene Gebilde sind also im Kristall löslicher als in der Schmelze, was ja auch sonst eintreten kann, da Kristalle beim Schmelzen in zwei Flüssigkeiten, oder wenn sie zu den Mehrstoffsystemen gehören, auch in zwei Flüssigkeiten und eine zweite Kristallart zerfallen können. Bei der Abkühlung bilden sich dann aus jenen Phasen wieder klare homogene Kristalle zurück. Den Einwand, daß die beiden Azoxykörper chemisch homogen sein müssen, da man sie in reinerem Zustande nicht herzustellen versteht, kann man natürlich nicht gelten lassen.

Die dunkelgefärbten Ausscheidungen bilden sich zum Teil bei der Reduktion der entsprechenden Nitrokörper, zum Teil wohl auch in der klaren gelben Flüssigkeit infolge von unbekannten Reaktionen. Denn es gelingt nicht, durch wiederholtes Erwärmen und Abkühlen unter den Klärungspunkt, den Absatz der dunkeln Partikel zum Verschwinden zu bringen, und wenn dieser Absatz nach zehnmaliger Wiederholung auch geringer geworden, so treten die Abscheidungen doch nach einer Umkristallisation aus Alkohol fast in der ursprünglichen Stärke wieder auf.

Nach diesen Beobachtungen können die beiden p-Azoxykörper nicht als chemisch homogen gelten und damit entsteht die Möglichkeit, ihr optisches Verhalten in etwas anderer Weise zu deuten, als O. Lehmann es vorgeschlagen hat. Hierauf wird noch weiterhin im Zusammenhang mit der Strukturtheorie O. Lehmanns einzugehen sein.

Wenn die p-Azoxykörper chemisch homogen wären, so müßten sich ihre Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur in

[1] *Z. Krystallographie* **50**, **24** (1911).

Digitized by Google

der Nähe der Temperatur des Klarwerdens, wie die chemisch homogener Stoffe, beim Schmelzen ändern, nämlich diskontinuierlich. Besonders R. Schenck[1] hat diesen Weg verfolgt; seine Resultate, die nach der Richtung diskontinuierlicher Eigenschaftsänderungen liegen, sind aber durch genauere Untersuchungen von E. Bose[2] berichtigt worden. Sowohl die Dichte als auch der Wärmeinhalt ändern sich beim Klärungspunkt nicht diskontinuierlich.

Besonders charakteristisch ist die Abhängigkeit der Ausflußzeit eines bestimmten Volumens der fraglichen Flüssigkeiten von der Temperatur.

Fig. 126 gibt die Abhängigkeit der Ausflußzeit (A.Z.) von der Temperatur für die Emulsion zweier, ineinander nicht in allen Verhältnissen löslichen Flüssigkeiten, die bei der Temperatur T_1 klar wird. Bei dieser Temperatur hat die Kurve der A.Z. eine Spitze. Ein deutliches Minimum liegt bei einer tieferen Temperatur, bei der die Flüssigkeit ganz trübe ist. Zwischen diesen beiden Temperaturen bilden sich die beiden gesättigten Lösungen aus der homogenen Mischung, die sich in zwei Flüssigkeiten teilt, von denen die eine

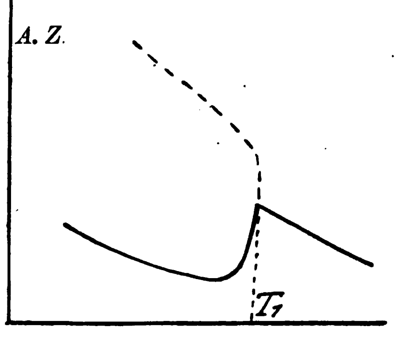


Fig. 126.

eine größere, die andere eine kleinere A.Z. hat als die homogene Mischung. Wenn die Flüssigkeit mit kleinerer A.Z. die Wände der Kapillare benetzt, so ist infolge ihres Auftretens eine Verkleinerung der A.Z. zu erwarten, und die A.Z. ändert sich auf dem ausgezogenen Teil der Kurve, in dem die A.Z. zuerst abnimmt infolge der Bildung der Flüssigkeit mit kleinerer A.Z., dann aber infolge des Temperatureinflusses wieder zu wachsen beginnt. Wenn die Flüssigkeit mit größerer A.Z. als die homogene Mischung die Kapillare benetzt, so wäre bei sinkender Temperatur die Änderung der A.Z. auf dem gestrichelten Teile der Kurve zu erwarten. Eine Abhängigkeit der A.Z. von der Temperatur, wie sie die vollausgezogene Kurve angibt, könnte sich übrigens auch ergeben, wenn sich bei sinkender Temperatur von T_1 an aus einer Lösung ein fester Stoff ausscheidet, durch dessen Ausscheidung die A.Z. verkleinert wird. Allerdings

[1] R. Schenck, *Kristallinische Flüssigkeiten*, Leipzig 1905.

[2] *Physik. Zeitschr.* 8, 347 1907.

Digitized by Google

müßte sich der feste Stoff in sehr kleinen Partikeln ausscheiden, damit diese die Strömung möglichst wenig beeinflussen.

Für das p-Azoxyanisol hat Eichwald[1], und für das Anisaldazin hat Bühner[2] eine ähnliche Abhängigkeit der A.Z. von der Temperatur gefunden, wie sie die vollausgezogene Kurve angibt. Fig. 127 gibt eine vom Verfasser bestimmte A.Z., gemessen in Sekunden. Die Bestimmungen wurden bei langsam steigender Temperatur, deren Steigen 20 Minuten während der Beobachtung gehemmt wurde, ausgeführt. Die Kurve hat bei 138° eine Spitze; hier beginnt in der klaren Flüssigkeit die Ausscheidung trüber Kügelchen und bei 136° ist die ganze Flüssigkeit trübe. Im Intervall von 137 bis 130° findet eine so reichliche Ausscheidung eines die A.Z. vergrößernden Bestandteiles der klaren Flüssigkeit statt, daß durch sie der Temperatureinfluß ganz verdeckt wird; erst von 130° an beginnt die A.Z. mit abnehmender Temperatur wieder anzuwachsen. (Das p-Azoxyanisol für diese Versuche war ein von Herrn Schenck besonders gereinigtes Präparat von hellgelber Farbe.)

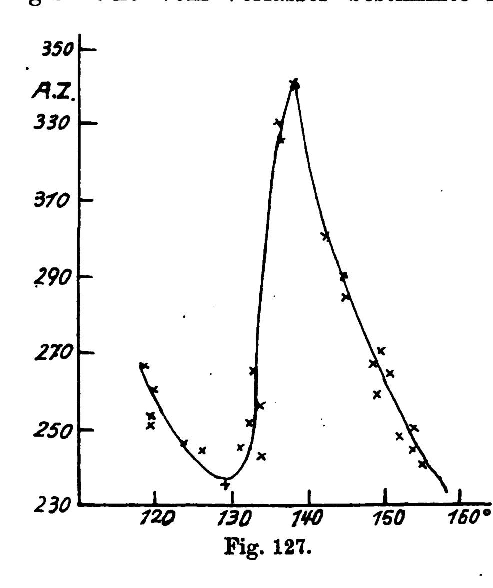


Fig. 127.

Die Existenz von Membranen und Fäden in den trüben Schmelzen des p-Azoxyanisols ist wohl auch neben ihrer Neubildung der Grund, warum weder durch Zentrifugieren noch Kataphorese eine Klärung derselben zu erreichen ist.

Die wichtigsten optischen Eigenschaften der trüben Schmelzen der beiden p-Azoxykörper sind nach O. Lehmann folgende. Erzeugt man eine dünne Schicht der festen Kristalle dieser Körper zwischen Objektträger und Deckglas durch Schmelzen einiger Kristalle und Kristallisation der Schmelze, so sieht man bei vorsichtigem Wiederaufschmelzen der Schicht zwischen gekreuzten Nicols

[1] Eichwald, *Dissertation* Marburg 1905.

[2] Bühner, *Dissertation* Marburg 1906.

Digitized by Google

helle und dunkle Felder, die mit den Umgrenzungen der soeben geschmolzenen festen Kristalle zusammenfallen. Diese Felderteilung ist aber nicht der trüben Flüssigkeit eigentümlich; denn bei Verschiebung des Deckglases ändert sich dieselbe nicht wesentlich, obwohl die Flüssigkeit in lebhafte Bewegung gerät. Offenbar haben sich Partikel aus den schmelzenden Kristallen in besonders großer Menge am Objektglase abgesetzt, welche auf demselben Felde gleich und auf verschiedenen Feldern verschieden orientiert sind, und dementsprechend eine verschiedene Auslöschungsrichtung der einzelnen Felder bewirken. Bringt man auf lose auf dem Objektträger liegende Kristalle ein Deckgläschen und erwärmt es bis zur Bildung der trüben Flüssigkeit, so ist diese Felderteilung nicht mehr zu beobachten. Beim Drehen des Analysators ändert sich die Helligkeit des Gesichtsfeldes nicht. Es ist bei dieser Versuchsanordnung die Ausscheidung orientierter Teilchen nicht zu erwarten.

Für die Vorstellungen O. Lehmanns von der Molekularstruktur der flüssigen Kristalle sind folgende Beobachtungen von ihm von Bedeutung. Verteilt man einen der p-Azoxykörper in ein wenig Öl, so bilden sich beim Schmelzen kleine Tröpfchen der trüben Flüssigkeit. Ihrem Aussehen nach kann man zwei Arten derselben unterscheiden.

Die Tröpfchen der ersten Hauptlage[1] zeigen einen dunklen Punkt (Kernpunkt Lehmanns), umgeben von mehreren konzentrischen Ringen. Die größeren Tröpfchen im unteren Teil der Photographie sind aus mehreren kleineren Tröpfchen entstanden und zeigen noch die dunklen Punkte der ursprünglichen Tröpfchen, umgeben von regelmäßig verlaufenden Schlieren.[2] Zwischen gekreuzten Nicols sieht man auf den Tröpfchen ein schwarzes Kreuz, ganz ähnlich wie auf Schnitten von Sphärolithen, die sich zwischen Objekt- und Deckgläschen gebildet haben. Das Auftreten dieser Kreuze ist als besonders beweisend für die kristallinische Natur der Tröpfchen angesehen worden. Man darf aber nicht vergessen, daß Luftblasen in Kanadabalsam ein ähnliches Kreuz zeigen.

Die Tröpfchen der zweiten Hauptlage[3] zeigen zwischen gekreuzten Nicols an ihrer Peripherie zwei Pole, von denen aus ein spindelartiger Körper nach O. Lehmann den Tropfen durchsetzt.

---

[1] O. Lehmannn, *Flüssige Kristalle*, Leipzig 1904 S. 58, Fig. 95 u. 96, und Taf. X, Fig. 1.

[2] O. Lehmann, a. a. O. S. 61.

[3] A. a. O. Taf. XI, Fig. 3.


Digitized by Google

O. Lehmanns Deutung dieser Erscheinungen ist folgende. Im Tröpfchen sind die Moleküle in konzentrischen Schalen geordnet und ihre Längsachsen sind untereinander parallel und tangential zur Kugelschale gerichtet. Dadurch entsteht ein einachsiges Gebilde. Bei der ersten Hauptlage ist diese Achse senkrecht zum Objektglase, bei der zweiten parallel zu demselben. Dementsprechend sind die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Lichtes in der Richtung senkrecht und parallel zu jenem größten Kreise verschiedene, und dadurch sollen infolge von Strahlenbrechung die beobachteten Erscheinungen zustande kommen.

Die optische Natur der Kernpunkte wird aber, wie wir sahen, bestritten, ihnen sollen materielle Fäden entsprechen, was auch mit der Erhaltung der Kernpunkte jedes Tröpfchens nach ihrer Vereinigung zu einem größeren Tropfen in Übereinstimmung steht. Der spindelförmige Körper der zweiten Hauptlage soll nach den Beobachtungen von Deischa durch eine spindelförmige gespannte Membran innerhalb des Tröpfchens begrenzt sein.

Auch die Synthese von flüssigen Kristallen mit den Eigenschaften der p-Azoxykörper ist ausgeführt worden. D. Vorländer und Gehren[1] gaben eine Reihe von Stoffpaaren an, die im unvermischten Zustande ein ganz normales Verhalten zeigen, während ihre flüssigen Mischungen bei der Abkühlung sich trüben und dann erst kristallisieren. Schmilzt man Anissäure und Piperinsäure zusammen, so wird die Mischung, die 25% Piperinsäure enthält, bei der Abkühlung vor Eintritt der Kristallisation trübe; unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols sieht man zahllose helle Tröpfchen in einer dunklen Flüssigkeit, und auf jedem Tröpfchen ein dunkles Kreuz, also ein Bild, das O. Lehmann für die Mischungen von p-Azoxyanisol mit Öl beschrieben hat.

Auch bei Suspensionen fester Teilchen von Vanadinpentoxyd treten eine Reihe von Eigentümlichkeiten der trüben anisotropen Flüssigkeiten auf.[2] Diese Suspension ist optisch isotrop, wenn sie sich in vollkommener Ruhe befindet. Treten aber Strömungen in ihr auf, so erblickt man helle Schlieren. Bringt man einen Glaszylinder, den die Suspension durchströmt, zwischen gekreuzte Nicols, so sieht man das mehrfach erwähnte Achsenkreuz; auch ein deut-

[1] *Berl. Ber.* **40**, S. 1966 (1907).

[2] Diesselhorst u. Freundlich, *Physik. Zeitschr.* **16**, 419; **17**, 117 und *Festschrift* für Elster u. Geitel S. 453 (1915), sowie Freundlich, *Zeitschr. f. Elektrochemie* **22**, 27 (1916).

Digitized by Google

licher Dichroismus, rötlich-gelblich-grün, ist zu beobachten. Auch mittels Erzeugens eines Magnetfeldes in der Suspension kann durch die Gleichrichtung der suspendierten Teilchen Doppelbrechung derselben hervorgerufen werden. Die wahrscheinlich stabförmigen Teilchen von V_2O_5 richten sich parallel den Stromlinien der Flüssigkeit, und können auch durch elektrische sowie magnetische Kräfte gerichtet werden. Die Menge des V_2O_5, die hinreicht, um diese Erscheinungen hervorzurufen, ist eine recht geringe, schon 0.8—0.08% V_2O_5 in Wasser riefen diese Erscheinungen deutlich hervor. Ein Fe_2O_3-Sol verhielt sich ähnlich.

Betreffs der Struktur der anisotropen Flüssigkeiten sind drei verschiedene Ansichten aufgestellt worden. Die Ansichten O. Lehmanns, welche die Anisotropie einer Gleichrichtung der Moleküle jener Flüssigkeiten zuschreiben, sind ausführlich dargelegt. E. Bose[1] wollte die Anisotropie auf das Vorhandensein von fadenförmigen Molekülscharen (Schwärmen) zurückführen. Ihre Bildung soll begünstigt werden durch die langgestreckte Form der Moleküle der anisotropen Flüssigkeiten.

Doch ist zu bemerken, daß es auch Flüssigkeiten gibt, wie die Monocarbonsäuren und die normalen Kohlenwasserstoffe, deren Moleküle, nach ihrer Konstitutionsformel zu urteilen, mindestens ebenso langgestreckt sind, wie die der p-Azoxykörper, und daß ungeachtet dessen weder eine Trübung noch eine Anisotropie ihrer Schmelzen beobachtet werden kann. Auch ist der scharfe Klärungspunkt, mit dem die Anisotropie verschwindet, vom Standpunkt der Schwarmhypothese nicht zu erwarten. Zu erwarten wäre, daß die fadenförmigen Schwärme mit steigender Temperatur sich allmählich auflösen, und daß dementsprechend die Anisotropie ebenfalls in derselben Weise verschwinden sollte.

Die dritte Anschauung[2] ist die nüchternste: an Stelle von Molekülen oder Molekülschwärmen setzt sie Partikel, durch deren Vorhandensein und deren Gleichrichtung die Haupteigenschaften der anisotropen Flüssigkeiten gleichfalls verständlich werden. Diese Partikel sind wahrscheinlich sowohl Tröpfchen als auch Kriställchen. Es scheint, daß in dem jahrelangen Streit um die Struktur der anisotropen Flüssigkeiten die Tatsachen mit größter Deutlichkeit für die nüchternste der drei Deutungen sprechen.

---

[1] *Physik. Zeitschr.* **9**, 708 (1908); **10**, 32, 230 (1909).

[2] G. Tammann, *Ann. d. Phys.* **4**, 524 (1901); **8**, 103 (1902); **19**, 421 (1906).

Digitized by Google

2. Die Ester des Cholesterins und Phytosterins.

Diese Ester kristallisieren wie das Cholesterin und Phytosterin selbst aus geeigneten Lösungsmitteln in größeren gut ausgebildeten Kristallen mit bestimmten Schmelzpunkten. In ihren Schmelzen entstehen aber sehr viele Kristallisationszentren, die sich langsam zu Sphärolithen entwickeln. Die maximale lineare K.G. dieser Sphärolithe ist eine sehr geringe und daher befinden sich während der Abkühlung sehr kleine Sphärolithe einige Zeitlang in der Schmelze. Ihre Größe bestimmt die Färbung der Flüssigkeitsschichten, in denen sie suspendiert sind. Diese Färbungen können sehr lebhaft und bei verschiedenen Stoffen dieser Gruppe sehr verschieden sein. Erwärmt man diese Suspensionen von Sphärokristallen, die zwischen gekreuzten Nicols natürlich hell erscheinen, so werden die Schichten, in denen die Sphärokriställchen durch Schmelzen verschwinden, schwarz, die anderen bleiben hell, und es erweckt den Anschein, als ob man zwei verschiedene Flüssigkeiten vor sich habe, eine isotrope und eine anisotrope, die in Schlieren oder anderen Formen sich in strömender Bewegung befinden. Es ist aber nicht schwer, sich davon zu überzeugen, daß es sich nicht um zwei verschiedene flüssige Phasen handelt, sondern nur um eine und dieselbe Schmelze, in der das eine Mal zahllose Sphärolithe suspendiert sind, das andere Mal keine.

Nachdem bei der Abkühlung der Schmelzen des Cholesterinlaurates, seines Nonylates und der des Phytosterinbutyrates sowie seines Isobutyrates[1] die erste Färbung infolge des Wachsens der ersten Sphärolithe verschwunden ist, tritt bei weiterer Abkühlung eine zweite Art von Sphärolithen auf, die wieder eine Färbung verursacht. Auch hier liegt nicht der geringste Grund vor, die Bildung einer zweiten flüssigen anisotropen Phase anzunehmen, es treten nur die Kerne einer zweiten Kristallart auf, was auch sonst beobachtet ist, wenn auch die Zahl der Kerne hier ungewöhnlich groß und ihre K.G. ungewöhnlich klein ist.

3. Die weichen Kristalle.

Zu dieser Klasse gehören sehr verschiedene Stoffe, denen gemeinsam ist, daß sie unter gewissen Bedingungen außerordentlich plastisch sind, aber nicht wie Flüssigkeiten durch verschwindende Kräfte deformiert werden.

[1] F. M. Jaeger, *Rec. Trav. chim. d. Pays-Bas* **25**, 334 (1906); **26**, 311 (1907).

Digitized by Google

O. Lehmann gebührt das Verdienst, auf die hohe Plastizität des Jodsilbers in der Nähe seines Schmelzpunktes hingewiesen zu haben. Auch viele Metalle und Verbindungen zweier Metalle sind bei hohen Temperaturen so plastisch, daß sie sich unter Einfluß ihrer Oberflächenspannung deformieren, und dann nicht polyedrische, sondern sphärische oder ellipsoidische Gebilde darstellen.[1] Die polyedrische Gestalt eines Kristalles ist immer ein Kennzeichen, daß seine Festigkeit von der Oberflächenspannung noch nicht überwunden werden kann. Wenn mit steigender Temperatur die Oberflächenspannung größer als die Festigkeit wird, so tritt zuerst eine Abrundung der Ecken und Kanten ein, und schließlich bilden sich sphärische oder ellipsoidische Gebilde, deren Form darauf hinweist, daß es sich um eine Deformation unter dem Einfluß der Oberflächenspannung handelt.

Im Gebiet der flüssigen Kristalle sind Mißverständnisse nicht zu vermeiden, solange man sich nicht über den Sinn der Bezeichnung flüssig einigt. Wir wollen mit diesem Wort nur Zustände bezeichnen, in denen der betreffende Stoff schon durch verschwindende Kräfte deformiert wird. Dementsprechend könnte ein Stoff, der in dünner Schicht auf einer Ebene nicht eine ebene Oberfläche annimmt, nicht als flüssig bezeichnet werden. Man wird nach der unteren Grenze der Kräfte fragen, die eine Deformation zu bewirken vermögen. Für isotrope Stoffe in ihrem Erweichungsintervall wird mit wachsender Temperatur diese Kraft kontinuierlich auf den Nullwert sinken. Bei anisotropen chemisch homogenen Stoffen mit einer Raumgitterstruktur darf man aber doch erwarten, daß diese Kräfte auch beim Schmelzpunkt der anisotropen Phase nur bis zu einem, wenn auch recht geringen Wert sinken, denn die inneren Attraktionskräfte müssen, der molekularen Wärmebewegung entgegenwirkend, den Raumgitteraufbau zusammenhalten, und da diese Attraktionskräfte einen endlichen Betrag haben müssen, so wird ein solcher auch der deformierenden Kraft zukommen.

Von diesem Standpunkt wird man die von D. Vorländer[2] hergestellten klaren, anisotropen Körper, insbesondere die Ester der Arylidenamino-α-alphylzimtsäure mit abnorm hohem Drehungsvermögen der Polarisationsebene, nicht als flüssig bezeichnen können, da sie nach seiner Zeichnung in einer dünnen Schicht auf einer Glas-

[1] *Göttinger Nachrichten* 1912, S. 557.

[2] *Berl. Ber.* **41**, 2033 (1908).

Digitized by Google

platte (S. 2043) nicht eine ebene Oberfläche annehmen und auch bei ihrem Schmelzpunkt unter dem Druck ihres eigenen Gewichtes nicht durch Glaskapillaren fließen.

Zusammenfassend darf man sagen, daß flüssige Kristalle oder anisotrope Flüssigkeiten chemisch homogener Stoffe bisher nicht nachgewiesen sind. Die trüben anisotropen Flüssigkeiten der p-Azoxykörper sind chemisch nicht homogen, ihre optischen Eigenschaften werden durch anisotrope und isotrope Fremdkörper bedingt. Die trüben flüssigen Kristalle der Ester des Cholesterins sind Suspensionen von Sphärolithen in einer isotropen Flüssigkeit, und die klaren Körper Vorländers mit abnorm hohem Drehungsvermögen sind nicht flüssige, sondern weiche Kristalle.

Digitized by Google

Sachverzeichnis.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

TAMMANN, Gustav, Lehrbuch der Metallographie. Chemie und Physik der Metalle und Legierungen. 2. verb. Auflage. XVIII, 402 Seiten mit 219 Figuren im Text. 1921. M. 98.—, geb. M. 110.—

Zeitschrift für angewandte Chemie. 34. Jahrgang, Nr. 68: Von allen Lehrbüchern der Metallographie unterscheidet sich das vorliegende ganz wesentlich. Das Buch ist keine Anleitung zur Ausführung metallographischer Untersuchungen für den Hüttenmann, sondern es ist ein für Chemiker und Physiker bestimmtes Lehrbuch der Theorie und Metallkunde, durch welches der Leser mit dem Wesen der Metalle und Legierungen, ihrer Entstehung und ihren Eigenschaften bekannt gemacht wird. Dabei sind z. B. im Kapitel über die chemischen und elektrochemischen Eigenschaften über die Verteilung zweier Atomarten im Raumgitter bereits grundlegend mit verwertet. Der Verfasser gruppiert den Stoff in drei große Abschnitte: Ein-, Zwei- und Dreistoff-Systeme. Diese Übersicht kennzeichnet den reichen Inhalt des Buches. Die Eigenart des Buches verschaft demselben eine Sonderstellung unter den anderen Büchern über Metallographie, und wir können es nur mit Freude begrüßen, daß diese Art der physikalischen Chemie der Metalle gerade der deutschen Literatur geschenkt ist.

TAMMANN, Gustav, Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung. Ein Beitrag zur Kenntnis der Legierungen. Zum Gedächtnis der Entdeckung des Isomorphismus vor 100 Jahren. Sonderabdr. aus Zeitschrift f. anorgan. u. allgem. Chemie, Bd. 107. IV, 239 S. mit 79 Abb. im Text. 1919. M. 15.60, geb. M. 19.20

Aus dem Vorwort: Unsere Kenntnisse über die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallreihen waren durchaus lückenhafte, in vielen Punkten widersprechende. Auf diesem Gebiete die Tatsachen festzustellen und sie durch eine Theorie zu verbinden, ist die Aufgabe einer Reihe von Arbeiten gewesen, die in den Jahren 1916—1918 in den Göttinger Nachrichten zuerst erschienen sind. Um die Resultate dieser Arbeiten einem größeren Kreise leichter zugänglich zu machen, hat der Verfasser diese Aufsätze für die „Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie" bearbeitet, und da der Kreis der mit metallischen Stoffen sich Beschäftigenden mit dem Leserkreise dieser Zeitschrift nicht identisch ist, so hat sich die Verlagsbuchhandlung ungeachtet der schweren Zeit auch zu einer Sonderausgabe entschlossen.

TAMMANN, Gustav, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Ein Beitrag zur Theorie homogener Systeme. VII und 184 S. mit 28 Abb. im Text. 1907. M. 16.20

Zeitschrift für physikalische Chemie: Die hier zusammengefaßten Arbeiten beziehen sich auf die Frage, welche Änderung ein Lösungsmittel durch den Umstand erfährt, daß ein beliebiger Stoff darin aufgelöst wird, und beantworten sie dahin, daß hierdurch das Lösungsmittel solche Eigenschaften erhält, als befände er sich unter einem höheren Druck.

Digitized by Google

Verlag von LEOPOLD VOSS in Leipzig.

BEHRENS-KLEY

Mikrochemische Analyse

von

P. D. C. KLEY

Professor der Mikrochemie an der Technischen Hochschule in Delft

Zugleich 4., mit der 3. übereinstimmende Auflage der Anleitung zur Mikrochemischen Analyse von H. Behrens

Erster Teil (Text): XII u. 368 Seiten mit 146 Abbildungen im Text und Zweiter Teil (Tabellen zum Bestimmen von Mineralien): IV u. 136 Seiten. 1921. Zusammen gebunden M. 110.—

Zeitschrift für angewandte Chemie: Im ersten Teil werden besprochen: Allgemeine Gesichtspunkte und die Geschichte der Mikrochemie. Die notwendigen Apparate und Reagenzien. In diesen Abschnitten gibt der Verfasser wertvolle und interessante Gesichtspunkte. Was die Behandlung des speziellen Gegenstandes angeht, so ist der Verfasser vollständig und im besten Sinne kritisch in seinen Angaben . . . Kley hat die auftretenden Schwierigkeiten mit großem Geschick und einer sehr weitgehenden und umfassenden Kenntnis überwunden. Ich habe an 100 Fällen der verschiedensten Art, die ich nachprüfte, gefunden, daß die Angaben durchaus zuverlässig sind und daß man nach denselben sehr bequem und sicher arbeiten kann. Dr. W. Scheffer.

BEHRENS, H., Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen.

1. Heft (Anthracengruppe, Phenole, Chinone, Ketone, Aldehyde). VIII, 64 S. mit 49 Figuren im Text. Vergriffen
2. Heft (Die wichtigsten Faserstoffe). 2. Aufl. VIII, 118 S. mit 20 Abb. und 3 Farbendrucktafeln. 1909. M. 9.—
3. Heft (Aromatische Amine). VII, 135 S. mit 77 Figuren im Text. Vergriffen
4. Heft (Karbamide und Karbonsäuren). V, 129 S. mit 94 Figuren im Text. 1897. Vergriffen

Von Heft 1, 3 und 4 ist eine neue Auflage in Vorbereitung. Bei der neuen Auflage werden die genannten drei Hefte zu einem Bande vereinigt.

BEHRENS, H., Das mikrochemische Gefüge der Metalle und Legierungen. VIII, 170 S. mit 3 Figuren im Text und 123 Figuren auf 16 Tafeln. 1894. Geb. M. 25.20

Digitized by Google

Digitized by Google

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW

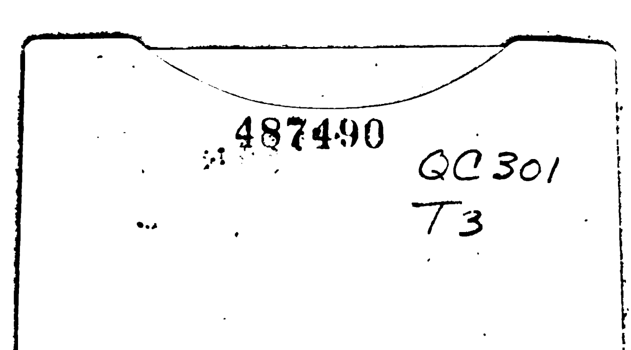
AN INITIAL FINE OF 25 CENTS
WILL BE ASSESSED FOR FAILURE TO RETURN THIS BOOK ON THE DATE DUE. THE PENALTY WILL INCREASE TO 50 CENTS ON THE FOURTH DAY AND TO $1.00 ON THE SEVENTH DAY OVERDUE.

MAR 11 1935

LD 21-100m-8,'34

Digitized by Google

YC 11250


487490
QC301
T3
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBR. Y

Digitized by Google

Digitized by Google